

Synthese neuartiger Polyvinylsaccharide auf Basis von 3-Aminosaccharose

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
Dissertation

von Jan Anders
aus Jork

1. Referent: Prof. Dr. K. Buchholz
2. Referent: Prof. Dr. J. Klein
eingereicht am: 15.11.2001
mündliche Prüfung (Disputation) am: 08.02.2002

(2002)

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Tagungsbeiträge

Timme, V., Lampe, E., Anders, J., Buczys, R., Walter, M., Buchholz, K.: Regioselective enzymatic functionalisation of sucrose new derivatives with cyano-, aminoacid and acrylic groups. (Vortrag) 11th European Carbohydrate Symposium, Lisabon, Portugal (2001).

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1998 bis November 2001 in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. K. Buchholz am Lehrstuhl für Technologie der Kohlenhydrate der TU Braunschweig angefertigt.

Herrn Prof. Dr. K. Buchholz danke ich für die Überlassung des Themas und die Übernahme des Referates sowie die zahlreichen wertvollen Anregungen.

Herrn Prof. Dr. J. Klein danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Den Mitarbeitern am Lehrstuhl für Technologie der Kohlenhydrate, insbesondere Herrn Dr. E.-J. Yaacoub, Herrn Dr. T. Taddigs, Herrn M. Volze und Frau N. Thielecke danke ich für ihre Zusammenarbeit und stete Diskussionsbereitschaft, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Frau P. Holba-Schulz (Institut für Organische Chemie) danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren und Frau H. Heil (Institut für Pharmazeutische Chemie) für die Durchführung der Elementaranalysen.

Besonders herzlich möchte ich mich bei meiner Frau und meiner Familie für die immerwährende Unterstützung bedanken.

Für Ulli

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Allgemeines	1
1.2	Anwendungen nachwachsender Rohstoffe in Polymeren	3
1.3	Saccharose	5
1.4	Polyvinylsaccharide	6
2	Aufgabenstellung	9
3	Reduktive Aminierung	11
3.1	Synthese von 3-Aminosaccharose (7)	13
3.1.1	Hydroxylamin Hydrochlorid als Aminierungsreagenz	13
3.1.2	O-Benzylhydroxylamin Hydrochlorid als Aminierungsreagenz	16
3.1.3	Hydrazin Hydrat als Aminierungsreagenz	17
4	Monomersynthese	19
4.1	3-Desoxy-3-(N-methacrylamido)- α -D-allopyranosyl- β -D-fructo-furanosid (N-Methacrylaminosaccharose, NMAAS) (8)	19
4.2	N-Ethylmethacrylato-N'-(3-desoxy- α -D-allopyranosyl- β -D-fructofuranosid)-Harnstoff (IEMAS) (9)	22
5	Theoretischer Teil zur Polymerisation	26
5.1	Polymerisationen	26
5.1.1	Radikalische Homopolymerisation	26
5.1.2	Radikalische Copolymerisation	28
5.2	Charakterisierung der Polymere	34
5.2.1	NMR-Spektroskopie	35
5.2.2	Elementaranalyse	35
5.2.3	Molekulargewichtsbestimmung (\overline{M}_w)	36
5.2.4	Glasübergangstemperatur (T_g)	39
5.2.5	Optischer Drehwert (α)	40
5.2.6	Viskosimetrie (η)	42
5.2.7	Mark-Houwink-Beziehung	45

6	Ergebnisse und Diskussion der Polymerisationen	47
6.1	Radikalische Homopolymerisationen	47
6.1.1	NMAAS-Homopolymere	47
6.1.2	IEMAS-Homopolymere	52
6.1.3	Vergleich der hydrodynamischen Radien von NMAAS- und IEMAS-Homopolymeren	55
6.1.4	Umsatz- und Molmassenverlauf bei der IEMAS-Homopolymerisation	57
6.2	Radikalische Copolymerisationen	60
6.2.1	Copolymerisationen von NMAAS (8)	60
6.2.1.1	Copolymerisationen von NMAAS (8) mit Acrylamid (AAm)	61
6.2.1.2	Copolymerisationen von NMAAS (8) mit Acrylnitril (AN)	63
6.2.1.3	Copolymerisationen von NMAAS (8) mit N-Vinylpyrrolidon (NVP)	76
6.2.2	Copolymerisationen von IEMAS (9)	79
6.2.2.1	Copolymerisationen von IEMAS (9) mit Acrylnitril (AN)	79
6.2.2.2	Copolymerisationen von IEMAS (9) mit N-Vinylpyrrolidon (NVP)	90
7	Zusammenfassung	95
8	Experimenteller Teil	102
8.1	Material und Methoden	102
8.2	Synthese von 3-Amino-3-desoxy- α -D-allopyranosyl- β -D-fructofuranosid (3-Aminosaccharose) (7)	103
8.2.1	Hydroxylamin Hydrochlorid als Aminierungsreagenz	104
8.2.2	O-Benzylhydroxylamin Hydrochlorid als Aminierungsreagenz	104
8.2.3	Hydrazin Hydrat als Aminierungsreagenz	105
8.3	Monomersynthesen	106
8.3.1	3-desoxy-3-(N-methacrylamido)- α -D-allopyranosyl- β -D-fructofuranosid (NMAAS) (8)	106
8.3.2	N-Ethylmethacrylato-N'-(3-desoxy- α -D-allopyranosyl- β -D-fructofuranosid)-Harnstoff (IEMAS) (9)	107
8.4	Allgemeine Durchführung der Polymerisationen in Lösung	108

8.5	Homopolymerisation	109
8.5.1	Synthese von Poly-(NMAAS) (P1, P2, P6, P7, P10 – P13)	109
8.5.2	Synthese von Poly-(IEMAS) (P3 – P5, P8, P9)	110
8.6	Copolymerisationen	112
8.6.1	Synthese von Poly-(NMAAS-co-AAm) (Cop 1 – Cop 4)	112
8.6.2	Synthese von Poly-(NMAAS-co-AN) (Cop 5 – Cop 23)	113
8.6.3	Synthese von Poly-(NMAAS-co-NVP) (Cop 24 – Cop 26, Cop 45)	115
8.6.4	Synthese von Poly-(IEMAS-co-AN) (Cop 27, Cop 37 – Cop 44)	116
8.6.5	Synthese von Poly-(IEMAS-co-NVP) (Cop 28 – Cop 36)	118
9	Anhang	120
9.1	Q- und e-Schema nach Alfrey und Price inklusive den Ergebnissen dieser Arbeit	120
9.2	¹ H- und ¹³ C-NMR-Spektrum von Poly-(NMAAS) (P 12)	121
9.3	¹ H- und ¹³ C-NMR-Spektrum von Poly-(IEMAS) (P 5)	122
9.4	¹ H- und ¹³ C-NMR-Spektrum von Poly-(NMAAS-co-AN) (Cop 6)	123
9.5	¹ H- und ¹³ C-NMR-Spektrum von Poly-(NMAAS-co-NVP) (Cop 24)	124
9.6	¹ H- und ¹³ C-NMR-Spektrum von Poly-(IEMAS-co-AN) (Cop 39)	125
9.7	¹ H- und ¹³ C-NMR-Spektrum von Poly-(IEMAS-co-NVP) (Cop 28)	126
10	Literaturverzeichnis	127

Abkürzungsverzeichnis

A	Virialkoeffizient
A_Θ	Kalibrierkonstante
AAm	Acrylamid
AN	Acrylnitril
c	Konzentration
c_p	spezifische Wärmekapazität
C_I	Übertragungskonstante des Initiators
C_M	Übertragungskonstante des Monomers
C_S	Übertragungskonstante des Lösungsmittels
d	Schichtdicke
dn/dc	Brechungsinkrement bei λ_0
e	Polarität des Monomers bzw. dessen Radikals
EMA	Ethylmethacrylat
GPC	Gelpermeationschromatografie
I_Θ	Streuintensität der Lösung
$I_{\Theta,LM}$	Streuintensität des reinen Lösungsmittels
I_0	Intensität des Primärlichts
[I]	Initiatorkonzentration
IEMAS	N-Ethylmethacrylato-N'-(3-desoxy- α -D-allopyranosyl- β -D-fructofuranosid)-Harnstoff
k_A	Geschwindigkeitskonstante des Abbruchs
k_D	Geschwindigkeitskonstante des Initiatorzerfalls
k_W	Wachstumsgeschwindigkeitskonstante
$\bar{l}_{(i)}$	mittlere Sequenzlänge
m	Masse
m	molarer Anteil des Monomers im Copolymer
M	molarer Anteil des Monomers im Ansatz
[M]	Monomerkonzentration
\bar{M}_w	gewichtsmittlere Molmasse
n_0	Brechungsindex des Lösungsmittels bei λ_0
N_A	Avogadrokonstante ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
NMAAS	3-Desoxy-3-(N-methacrylamido)- α -D-allopyranosyl- β -D-fructofuranosid (N-Methacrylaminosaccharose)
NVP	N-Vinylpyrrolidon
P_{ij}	Diadenwahrscheinlichkeit
$P_{\Theta Z}$	Partikelstreuungsfunktion (Streufaktor)

\bar{P}_w	mittlerer Polymerisationsgrad
PMA	Propylmethacrylat
ppm	parts per million
Q	Resonanzstabilität des entstehenden Radikals
r	Radius
r	Copolymerisationsparameter
$\langle r_G^2 \rangle_z^{1/2}$	z-Mittelwert des mittleren Trägheitsradius
R_η	hydrodynamischer Radius
R_Θ	Exzeß-Rayleigh-Verhältnis
RT	Raumtemperatur
[S]	Konzentration des Lösungsmittels
T_g	Glasübergangstemperatur
v_{BR}	Brutto-Reaktionswachstumsgeschwindigkeit
V	Volumen
w	Gewichtsbruch
w_i	Sequenzlängenverteilung des Monomers M
α	<i>Mark-Houwink-Koeffizient</i>
α	optischer Drehwert
$[\alpha]_\lambda^T$	spezifische optische Drehung
ε_0	Redox-Potenzial
$[\Phi]_\lambda^T$	molare Drehung
η	Grenzviskosität
η_{rel}	relative Viskosität
$\eta_{Lsg.}$	Viskosität der Lösung
η_0	Viskosität des Lösungsmittels
φ	Volumen gelöster Teilchen / Volumen der Lösung
λ_0	Wellenlänge des Primärlichts
Θ	Streuwinkel
ρ	Dichte

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

Nachwachsenden Rohstoffen kommt im Hinblick auf eine ökonomisch und ökologisch tragfähige Bewältigung des zukünftigen Rohstoff- und Energiebedarfs eine besondere Bedeutung zu. Das Rohstoffvorkommen der organischen Chemie basiert zur Zeit überwiegend auf Erdöl, das für die heutigen Chemieproduktlinien das günstigste Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnis besitzt und nicht zuletzt deshalb die Kohle als Grundstoff seit den 50er Jahren abgelöst hat. Die nachwachsenden Rohstoffe sind gegenüber Erdöl meist hochfunktionalisierte Stoffe und enthalten je nach Art oft beträchtliche Mengen an molekular gebundenem Sauerstoff. Damit sind sie für viele Grundchemikalien, die in der Regel keinen oder nur einen geringen Sauerstoffanteil besitzen, dem Erdöl unterlegen [Quadbeck-Seeger, 1992]. Langfristig sind die fossilen Rohstoffe wegen ihrer limitierten Verfügbarkeit und ihres negativen Einflusses auf den globalen Kohlendioxid-Haushalt problematisch [Reinhard, 1993]. So gilt der Anstieg des Kohlendioxidanteils in der Atmosphäre als eine der entscheidenden Ursachen für den Treibhaus-Effekt [Umbach, 1996] und der damit verbundenen Erwärmung der Erde.

Durch Biosynthese werden jährlich ca. 170 Milliarden Tonnen Saccharide aus Kohlendioxid und Wasser erzeugt. Der Mensch nutzt bisher, vor allem im Nahrungsmittelbereich, nur 3 % dieses immensen Rohstoffpotenzials [Lichtenthaler, 1991]. Der weitaus größte Teil verrottet und recycelt auf natürlichem Wege. Eine gezieltere Ausschöpfung der Syntheseverleistung der Natur durch die industrielle Anwendung von Agrarstoffen auch im Non-Food-Bereich liegt noch in den Anfängen.

Aufgabe der Chemie ist es daher, interessante Einsatzgebiete für nachwachsende Rohstoffe aufzuzeigen. Neben den natürlichen Polysacchariden, wie Stärke und Cellulose, steht eine Reihe an niedermolekularen Kohlenhydraten im industriellen Maßstab zur Verfügung.

Saccharose (**1**), der Rohr- oder Rübenzucker, ist mit einer Weltproduktion von über 120 Millionen Tonnen pro Jahr [Lichtenthaler, 1998] diejenige definierte organische Verbindung mit der höchsten Produktionsrate überhaupt. Ihr Preis liegt im Bereich gängiger organischer Lösungsmittel oder Grundchemikalien (Tab. 1). Gleiches gilt für die Disaccharide D-Lactose (**2**) und D-Maltose (**3**), die preiswert und in großen Mengen aus Molke [Roelfsema et al., 1990, Timmermanns, 1996] bzw. Stärke

[Tegge, 1983] zugänglich sind, oder die Monosaccharide D-Glucose (4) und D-Fructose (5) (Tab. 1).

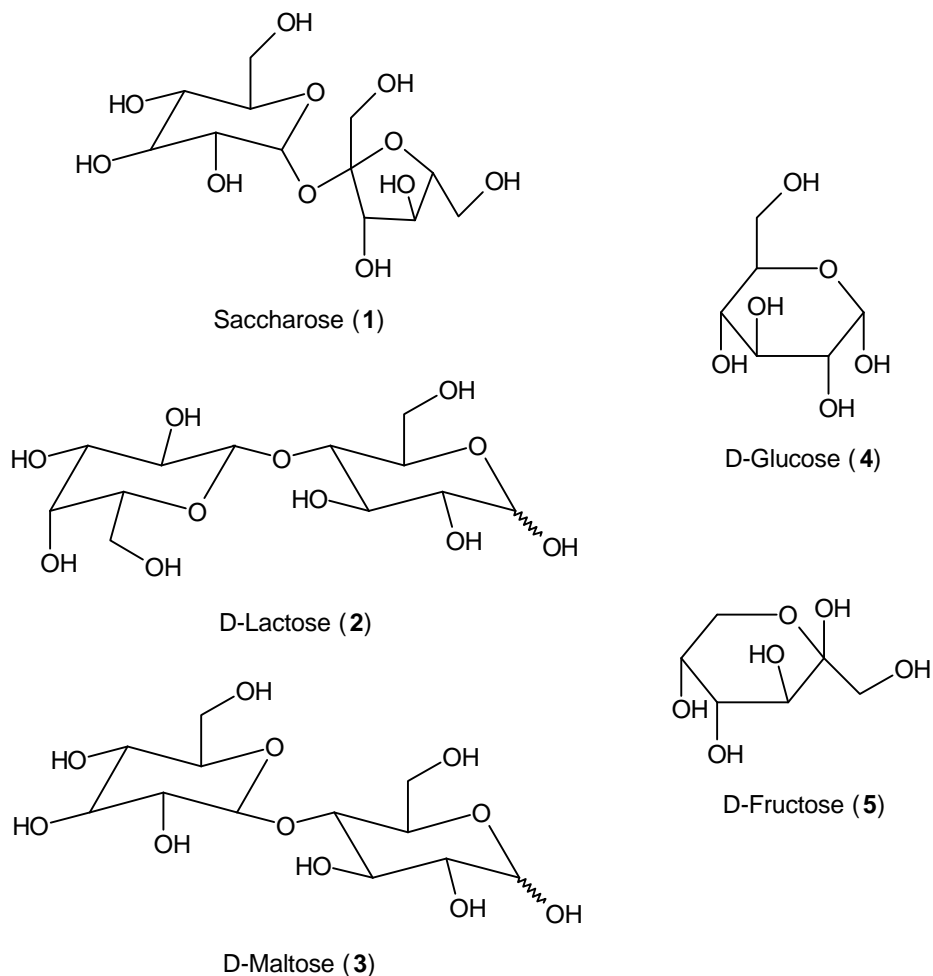


Abb. 1: Preiswerte und in großen Mengen zugängliche Saccharide

Die systematische Erschließung des Non-Food-Anwendungspotenzials der hier aufgeführten Saccharide ist auch im Hinblick auf die in der Regel zu erwartende gute biologische Abbaubarkeit der Produkte hochinteressant. Trotzdem wurden 1992 nur ca. 1,3 % der in Deutschland produzierten Saccharose als Industriezucker weiter verarbeitet [Bertram, 1993]. Für den durch Überproduktion gekennzeichneten Agrarmarkt bietet sich langfristig gesehen eine neue Perspektive als industrieller Rohstofflieferant [Feiter, 1996]. Die Intensivierung der Grundlagenforschung auf dem Gebiet der nachwachsenden Rohstoffe mit dem Ziel der breiteren Nutzung insbesondere der sehr gut zugänglichen Saccharide ist daher zwingend notwendig.

Tab. 1: Verfügbarkeit und Weltmarktpreis einiger niedermolekularer Kohlenhydrate im Vergleich mit gängigen Syntheschemikalien und organischen Lösungsmitteln [Lichtenthaler, 1998]

	Weltproduktion t/a	Preis DM/t
Zucker		
Saccharose	123.000.000	750,-
D-Glucose	5.000.000	650,-
D-Lactose	295.000	1.200,-
D-Fructose	60.000	2.000,-
D-Maltose	3.000	5.000,-
Basischemikalien		
Anilin	1.320.000	1.000,-
Benzaldehyd	50.000	3.600,-
Lösungsmittel		
Methanol	6.500.000	500,-
Toluol	6.500.000	500,-
Aceton	3.200.000	750,-

1.2 Anwendungen nachwachsender Rohstoffe in Polymeren

Während auf der Basis von Saccharose nur wenige Anwendungen für Polymere bekannt sind, findet Stärke neben der klassischen Verwendung in der Nahrungsmittelindustrie auch in anderen industriellen Bereichen ein zunehmendes Interesse. Die chemische Industrie verarbeitet in der Bundesrepublik Deutschland mehr als 465.000 t [Umbach, 1996] und in Europa mehr als 6 Mio. t Stärke und Stärkederivate pro Jahr [Wilhelm und Bergthaller, 1998]. Als Polymer wird Stärke in großen Mengen zunehmend chemisch oder physikalisch modifiziert eingesetzt. Die Funktion der Stärke in abbaubaren thermoplastischen Materialien [Röper und Koch, 1990] sowie die Möglichkeit der polymeranalogen Derivatisierung haben zu interessanten Einsatzgebieten geführt (Tab. 2).

Tab. 2: Verwendung von Stärkepolymeren in industriellen Bereichen [Röper und Koch, 1990]

Anwendungsbereich	Stärke bzw. -derivat	Eigenschaft/Produkt
Medizinischer Sektor	Hydroxylethylstärke	Blutplasmaersatzstoff
Lebensmittelbereich	speziell aufbereitete Maltodextrine	streichfähiger, kalorienarmer Fettersatz
Papierherstellung	kationische Stärke	Verbesserung im Oberflächenanstrich
Polymerisationshilfsmittel (Styrol/Butadien)	native Stärke	Schutzkolloid
Kunststoffsektor	Acetylierte, hochamylosehaltige Stärke	Verarbeitung zu Folien
Kunststoffsektor	native Stärke als Füllstoff für PE	(teil-) abbaubare Kunststoffe
Super-Absorber	Stärkepfropfcopolymere auf Acrylatbasis	Wasser absorbierende, speichernde Materialien

Neben der direkten Verwendung von nativer Stärke oder Stärkederivaten als Polymer besteht großes Interesse, Stärkehydrolysate und auch Saccharosederivate als Synthesebausteine für Polymere zu nutzen. Die chemische Modifikation der Kohlenhydrate führt zu Ausgangskomponenten, die sich zur Herstellung von Polyestern, Polyurethanen und Aramiden eignen. Abbildung 2 zeigt die wichtigsten modifizierten Verbindungen, die als Bausteine für Polymere verfügbar sind [Koch und Röper, 1988].

Die Möglichkeit, Kohlenhydratderivate auf dem Gebiet der wasserlöslichen Polymere einzusetzen, eröffnet ein weiteres potenzielles Einsatzgebiet für diese, wobei die Hydrophilie durch geringfügige Änderungen der Saccharidstruktur optimal für die Polymere genutzt werden kann. Neben den bislang durch polymerhomologe Umsetzungen auf Basis von Stärke und Cellulose verwendeten semisynthetischen, makromolekularen Systemen können über chemische und biologische Transformationen radikalisch und kationisch polymerisierbare Produkte hergestellt werden. Diese hydrophilen Polymere zeigen gegenüber den eingeführten Produkten veränderte komplexe Eigenschaften und erweitern das Spektrum der wasserlöslichen Polymere.

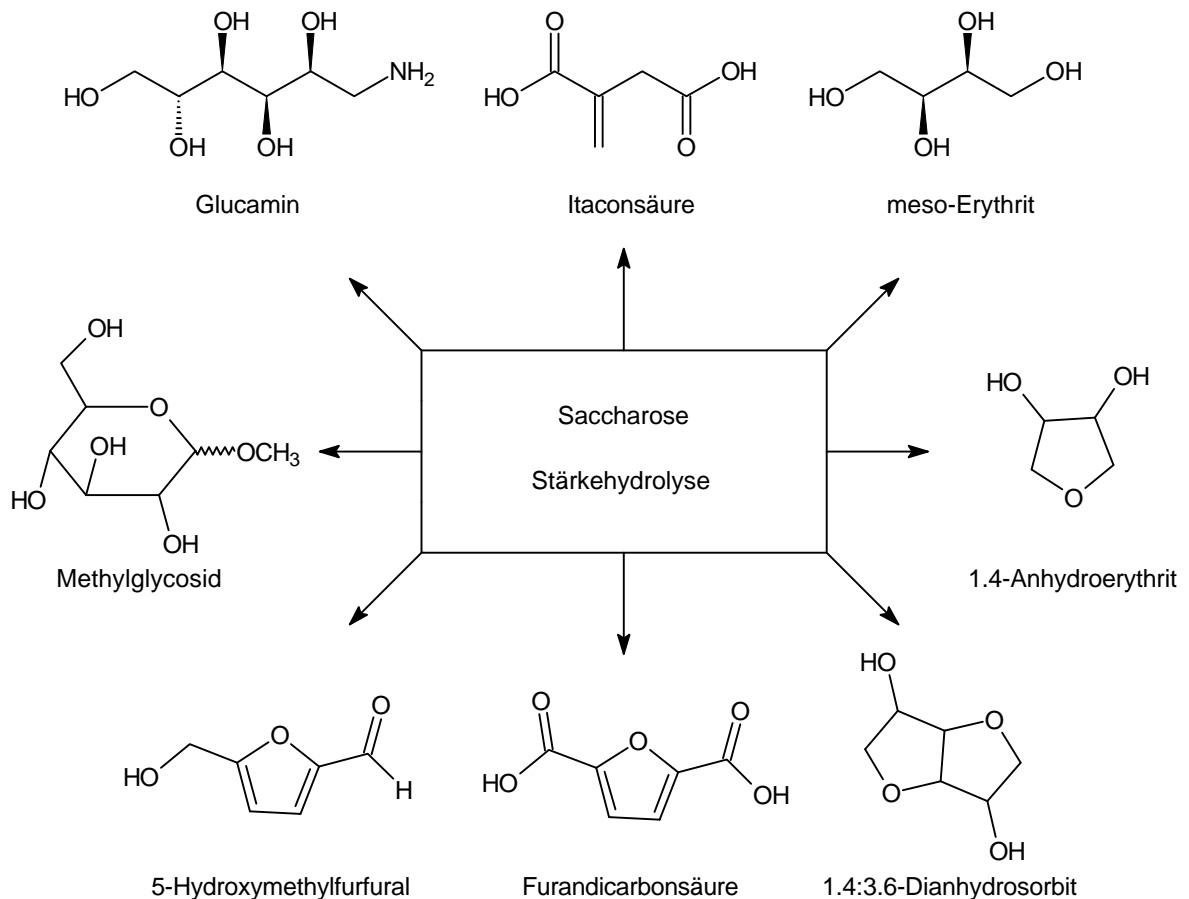


Abb. 2: Bausteine für Polymere auf Kohlenhydratbasis [Koch und Röper, 1988]

1.3 Saccharose

Saccharose - auch als „The Royal Carbohydrate“ bezeichnet [Hugill, 1978] – ist als Kohlenhydrat in Pflanzen an einer Reihe biologisch relevanter Prozesse beteiligt, wie am Aufbau von Polysacchariden [Tao et al., 1988]. Als Rohstoff für die Darstellung von Produkten mit industriellem Anwendungspotenzial ist sie jedoch nach dem derzeitigen Stand ihrer umfangreichen Folgechemie nur begrenzt einsetzbar [Lichtenthaler, 1991, James et al., 1989, Hough, 1991]. Gründe hierfür sind die Säurelabilität der glycosidischen Bindung sowie die Überfunktionalisierung mit acht ähnlich reaktiven Hydroxylgruppen. Für die breitere industrielle Anwendung fehlen hingegen wichtige funktionelle Gruppen, wie C=O- und C=C-Doppelbindungen.

Vielfältige Lösungen zur Modifikation von Saccharose bietet die Verknüpfung von biotechnologischen und chemischen Verfahren. Die stereospezifisch verlaufenden

enzymatischen Reaktionen liefern Produkte, die auf chemischen Wegen modifiziert werden können. Beispiele für biotechnologische Transformationen sind:

- die von Pfeiffer und Lagen eingesetzte Umglucosidierung von Saccharose zu Leucrose durch *Leuconostoc mesenteroides* [Schwengers, 1991, Buchholz et al., 1998]
- die von Südzucker praktizierte Umwandlung von Saccharose zur säurebeständigen Isomaltulose (Palatinose) durch Fermentation mit Transglucosidasen aus *Proaminobacter rubrum* [Lichtenthaler, 1991, Schiweck et al., 1991, Kunz, 1993]
- die enzymatische Oxidation der Saccharose (1) mit *Agrobacterium tumefaciens*, die regioselektiv 3-Ketosaccharose (6) liefert (Abb. 3) [Buchholz et al., 1991, Stoppok et al., 1991, Stoppok und Buchholz, 1999].

3-Ketosaccharose (6) ist ein Produkt, das Zugang zu einer Reihe an C-3-modifizierten Saccharosederivaten eröffnet [Pietsch et al., 1994, Simiand et al., 1995, Timme et al. 1998] und als Ausgangssubstanz in dieser Arbeit verwendet wurde.

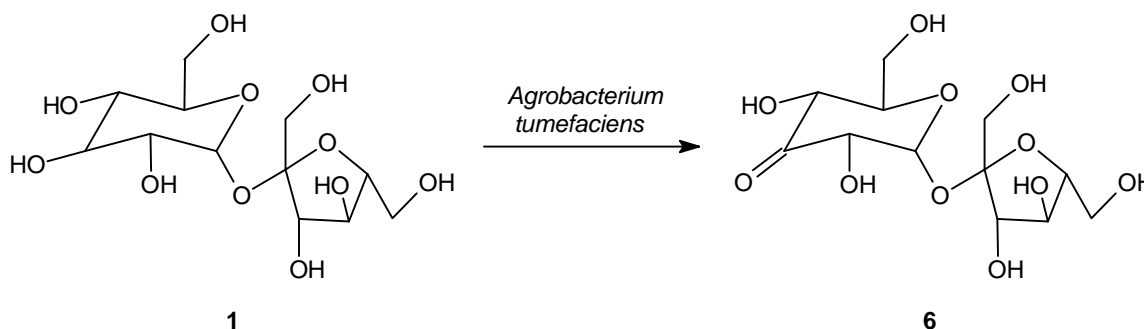


Abb. 3: Enzymatische Umsetzung von Saccharose (1) zu 3-Ketosaccharose (6)

1.4 Polyvinylsaccharide

Durch Integration von Saccharidmonomeren in technisch bedeutende Kunststoffe sind eine Reihe neuer Polymere zugänglich. Diese Polymere können durch ihre neuen Eigenschaften, wie z. B. bessere Biokompatibilität, verbesserte biologische Abbaubarkeit, Hautverträglichkeit, Wasserlöslichkeit oder Grenzflächenaktivität neue Anwendungsgebiete eröffnen. Bedeutende Einsatzgebiete gibt es in der Papier-, Textil-, Lack- und Waschmittelindustrie [Wulff, 1993], aber auch in Bereichen der

Pharmazie, Kosmetik und Medizin. In Abbildung 4a sind die unterschiedlichen Strukturen einiger Polymere abgebildet.

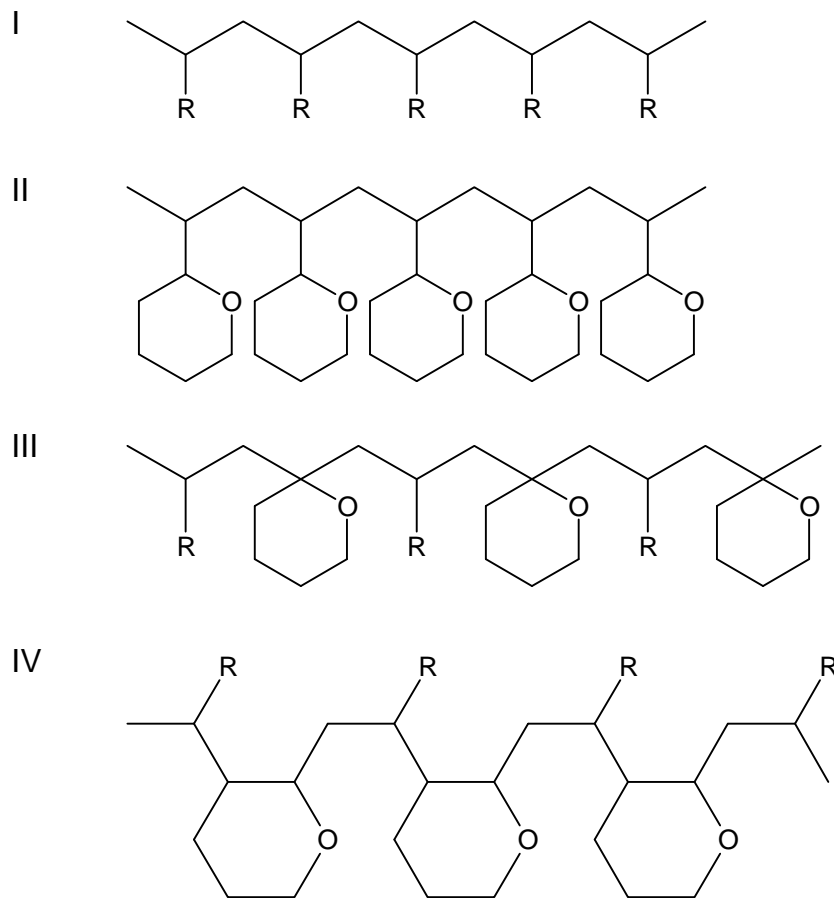


Abb. 4a: Strukturen saccharidhaltiger Polymere im Vergleich zu vollsynthetischen Polymeren; R = z. B. OH, OR, COOR, C₆H₅

- I vollsynthetische Polymere, z. B. Polymethacrylat, Polyvinylpyrrolidon
- II semisynthetische Polymere mit „biogenen“ Saccharidseitengruppen, z. B. Polyvinylsaccharide
- III semisynthetische Polymere mit C-C-Hauptkette, in die ein Kohlenstoffatom eines Saccharidmonomers integriert ist
- IV semisynthetisches Polymere mit C-C-Hauptkette, in die zwei Kohlenstoffatome eines Saccharidmonomers integriert sind

Der Vorteil der Polymere II bis IV gegenüber reinen Biopolymeren wie z. B. Dextranen, Amylosen oder Pektinen liegt in der Vielzahl von Kombinationsmöglichkeiten bei ihrer Herstellung.

Bei Polyvinylsacchariden handelt es sich um semisynthetische Polymere des Typs II, die aus einem stabilen Kohlenstoffpolymerrückgrat und Saccharidseitengruppen bestehen. Die Herstellung von Polyvinylsacchariden kann auf drei verschiedenen Synthesewegen erfolgen:

- durch Polymerisation von geschützten Zuckern, die mit einer Vinylgruppe versehen sind. Nach der Polymerisation müssen die Schutzgruppen der wasserunlöslichen Polymere durch polymeranaloge Reaktionen abgespalten werden. Das erste so synthetisierte wasserlösliche Polymer wurde von *Black* aus der geschützten Form der 3-O-Methacryloyl-glucose synthetisiert (1960).
- durch polymeranaloge Umsetzungen, bei denen auf Trägerpolymere (z. B. PMAA, PVA) funktionalisierte Saccharidderivate aufgepfropft werden. Dabei entstehen jedoch meistens nur schwer zu charakterisierende Produkte, da die Umsetzungen nicht vollständig erfolgen [Emmerling und Pfannenmüller, 1983].
- durch die in dieser Arbeit verwendete Methode, bei der von definierten Vinylsacchariden ohne Verwendung von Schutzgruppen ausgegangen wird (Abb. 4b). Hierbei wird ein Saccharid durch Einführung eines Reaktionszentrums monofunktionalisiert und mit reaktiven Vinylkomponenten umgesetzt. Die so erhaltenen Monomere können auf radikalischem Wege in wässrigen Phasen polymerisiert werden, wobei einheitliche Polymere entstehen [Hagi Begli, 1988, Klein et al., 1990, Kühlmeyer, 2001].

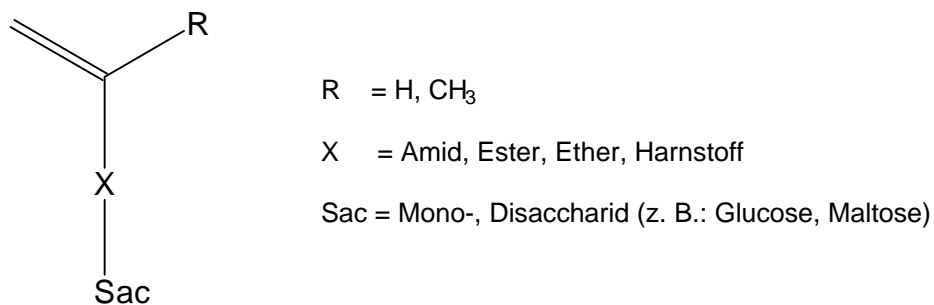


Abb. 4b: Allgemeine Struktur von Vinylsacchariden

2 Aufgabenstellung

Ausgehend von den Ergebnissen von *Pietsch* (1993), *Lampe* (1996) und *Aretz* (1998), die bei der reduktiven Aminierung von 3-Ketosaccharose (**6**) zur 3-Aminosaccharose (**7**) über den in Abb. 5 dargestellten Weg mit Ausbeuten bis zu 40 % erreichen, sollten neue Synthesewege zur Ausbeutensteigerung der 3-Aminosaccharose eröffnet werden.

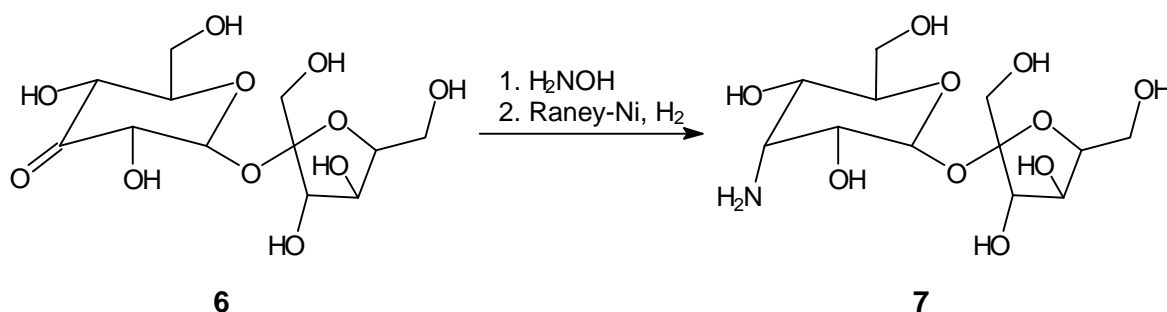


Abb. 5: Reduktive Aminierung von 3-Ketosaccharose (**6**) zur 3-Aminosaccharose (**7**)

Die 3-Aminosaccharose (**7**) ist Ausgangsverbindung für die Synthese neuer Vinylsaccharidmonomere. Dabei sollte zum einen N-Methacrylaminosaccharose (**8**, NMAAS) mit einem Amidspacer und zum anderen N-Ethylmethacrylato-N'-(3-desoxy- α -D-allopyranosyl- β -D-fructofuranosid)-Harnstoff (**9**, IEMAS) mit einem Harnstoffspacer (Abb.6) synthetisiert werden, die zu einer Reihe von neuartigen Homo- und Copolymeren auf Saccharosebasis umgesetzt werden sollten.

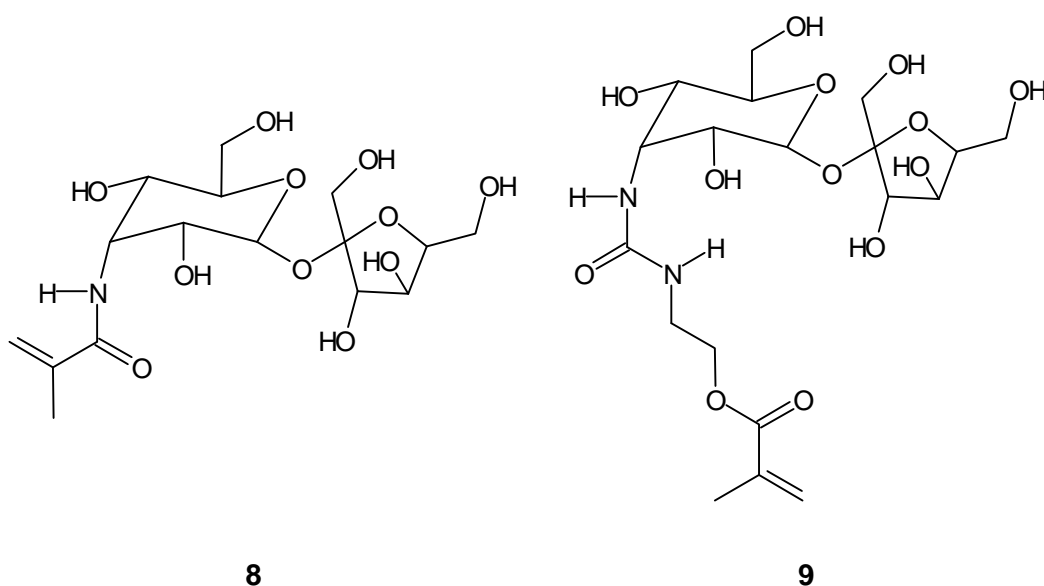


Abb. 6: Monomere: NMAAS (**8**) und IEMAS (**9**)

Die beiden Monomere unterscheiden sich im Abstand der reaktiven Doppelbindung zum Saccharidrest, so dass für beide Monomere ein Unterschied in der Reaktivität zu erwarten ist, der sich insbesondere bei Homopolymerisationen bemerkbar machen sollte.

Bei den Copolymerisationsreaktionen sollten kommerziell erhältliche Acryl- und Vinylverbindungen als Comonomere verwendet werden, die zum einen wasserlöslich sind und bei denen es sich zum anderen um Verbindungen mit einem kleinen sterischen Raumanspruch handelt, damit zu erwartende Behinderungen bei der Polymerisation reduziert werden können. Des Weiteren wurde darauf Wert gelegt, dass die verwendeten Comonomere bereits in der Industrie zur Herstellung technischer Polymere eingesetzt werden.

Die synthetisierten Homo- und Copolymere sollten mit zum einen mit spektroskopischen Analysen und zum anderen durch die Bestimmung der Molmassen, Glasübergangstemperaturen und Drehwerten charakterisiert werden.

3 Reduktive Aminierung

Die reduktive Aminierung ist ein verbreitetes, technisch angewendetes Verfahren zur Herstellung von Aminen aus Carbonylverbindungen [Dettmaier et al., 1982], wobei diese mit Ammoniak und Wasserstoff unter Metallkatalyse umgesetzt werden. Für Aminsynthesen im Labormaßstab und an empfindlichen, polyfunktionellen Verbindungen wird meist der Weg über das Oxim gewählt, da dieses mit milden und selektiven chemischen Reagenzien wie komplexen Hydriden reduziert werden kann [Borch et al., 1971, Curran et al., 1984].

Im ersten Reaktionsschritt kondensieren dabei Ammoniak oder primäre Amine mit Aldehyden oder Ketonen unter Bildung von Iminen bzw. Schiffschen Basen, die meist wenig beständig sind und leicht in die Ausgangsverbindungen hydrolysiert werden. Mechanistisch kann die Kondensation als nukleophile Addition eines Amins an eine Carbonylgruppe mit anschließender intramolekularer Wasserabspaltung betrachtet werden.

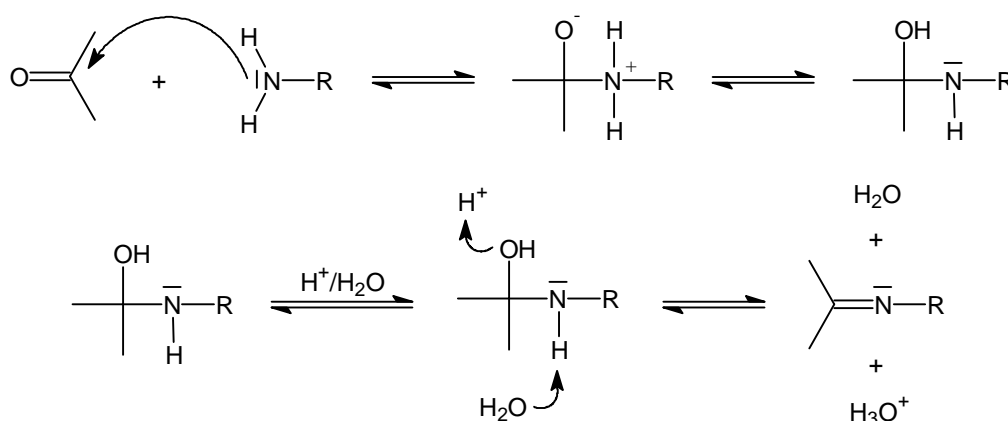


Abb. 7: Kondensationsreaktion eines Amins mit einem Carbonylkohlenstoff

Allgemein kann davon ausgegangen werden, dass der Additionsschritt durch Säure katalysiert wird. Allerdings ist dies bei der Reaktion mit stark nukleophilen Reagenzien nicht zwingend notwendig; die Addition verläuft dann auch im neutralen oder basischen Medium schnell.

Der zweite Reaktionsschritt, die Abspaltung von Wasser, wird immer durch Säure katalysiert. Es ist zu beachten, dass im sauren Medium das Amin protoniert werden kann und damit als nukleophile Komponente nicht mehr zur Verfügung steht. Allerdings kann das protonierte Amin den positiven Charakter des

Carbonylkohlenstoffatoms durch eine Wasserstoffbrückenbindung zum Carbonylsauerstoff erhöhen. Dadurch werden der nukleophile Angriff und die anschließende Dehydratisierung beschleunigt. Diese Wechselwirkung erfolgt bei umso niedrigerer Säurekonzentration, je stärker die reagierende Base ist. Der optimale pH-Wert für diesen Additions-Eliminierungs-Mechanismus ist sowohl vom Amin als auch von der Carbonylkomponente abhängig.

Die so gebildeten Zwischenprodukte reagieren mit Wasserstoff in Gegenwart von geeigneten Hydrierkatalysatoren, z. B. Metallen, zum Amin.

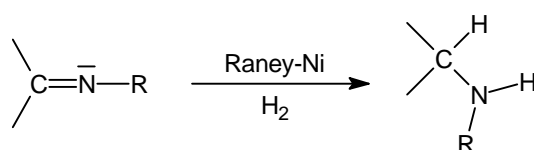


Abb. 8: Reduktive Aminierung

Bei geschickter Reaktionsführung lassen sich die Aminierung mit Ammoniak bzw. Aminen und die Reduktion mit Wasserstoff am metallischen Katalysator auch mit Kohlenhydraten durchführen [Tronchet et al., 1977]. So wird die Herstellung von Glucamin bzw. Methylglucamin durch reduktive Aminierung von Glucose im technischen Maßstab praktiziert [Kelkenberg, 1988]. Die Anwendung bleibt jedoch auf Aldosen beschränkt [Dorn et al., 1966], während bei anderen Ketozuckern bevorzugt unter Verwendung von Schutzgruppen gearbeitet wird [Tronchet et al., 1977]. Für die Synthese von 3-Amino-3-desoxy-Zuckern sind verschiedene Methoden in der Literatur beschrieben, wobei jeweils Mehrstufensynthesen an geschützten Sacchariden durchgeführt werden [Baer und Bell, 1979, Baer und Gan, 1991]. Solche Verbindungen, wie z. B. 3-Amino-3-desoxy-trehalose, haben teilweise antibiotische oder andere Inhibitoreigenschaften [Baer et al., 1985]. In diesem Zusammenhang wurde auch 3-Aminosaccharose (**7**) synthetisiert [Asano et al., 1989]. *Asano et al.* haben dafür 3-Ketosaccharose (**6**) mit Ammoniumacetat und Natriumcyanoborhydrid umgesetzt und ein Gemisch der zwei Isomeren erhalten. Die katalytische Hydrierung des Oxims von 3-Ketosaccharose (**6**) gelang ihnen nicht [Asano et al., 1989]. *Kunz et al.* haben ein Verfahren zur Herstellung von Diaminen entwickelt, bei denen ein reduzierendes Disaccharid durch biochemische Oxidation zum 3-Ketoderivat umgewandelt und dieses durch reduktive Aminierung in eine Diaminoverbindung überführt wurde [Kunz et al., 1989, 1990]. Auf Saccharose, einen nicht reduzierenden Zucker, angewandt, entsteht dabei ein Monoamin. Die Synthese

der 3-Aminosaccharose (**7**) gelang im weiteren *Pietsch* (1993) und *Lampe* (1996) durch Umsetzung von 3-Ketosaccharose (**6**) mit Hydroxylamin Hydrochlorid und anschließender katalytischer Hydrierung des Oxims mit Ausbeuten zwischen 30 % und 40 %. Ausgehend von diesen Ergebnissen und einer Arbeit von *Aretz* [Aretz, 1998a, 1998b] wurde untersucht, ob die Ausbeute bei der Synthese der 3-Aminosaccharose (**7**) weiter erhöht werden kann.

3.1 Synthese von 3-Aminosaccharose (3-Amino-3-desoxy- α -D-allopyranosyl- β -D-fructofuranosid (**7**))

3.1.1 Hydroxylamin Hydrochlorid als Aminierungsreagenz

Die reduktive Aminierung der 3-Ketosaccharose (**6**) zur 3-Aminosaccharose (**7**) gliedert sich dabei in zwei Teilreaktionen (Abb. 9).

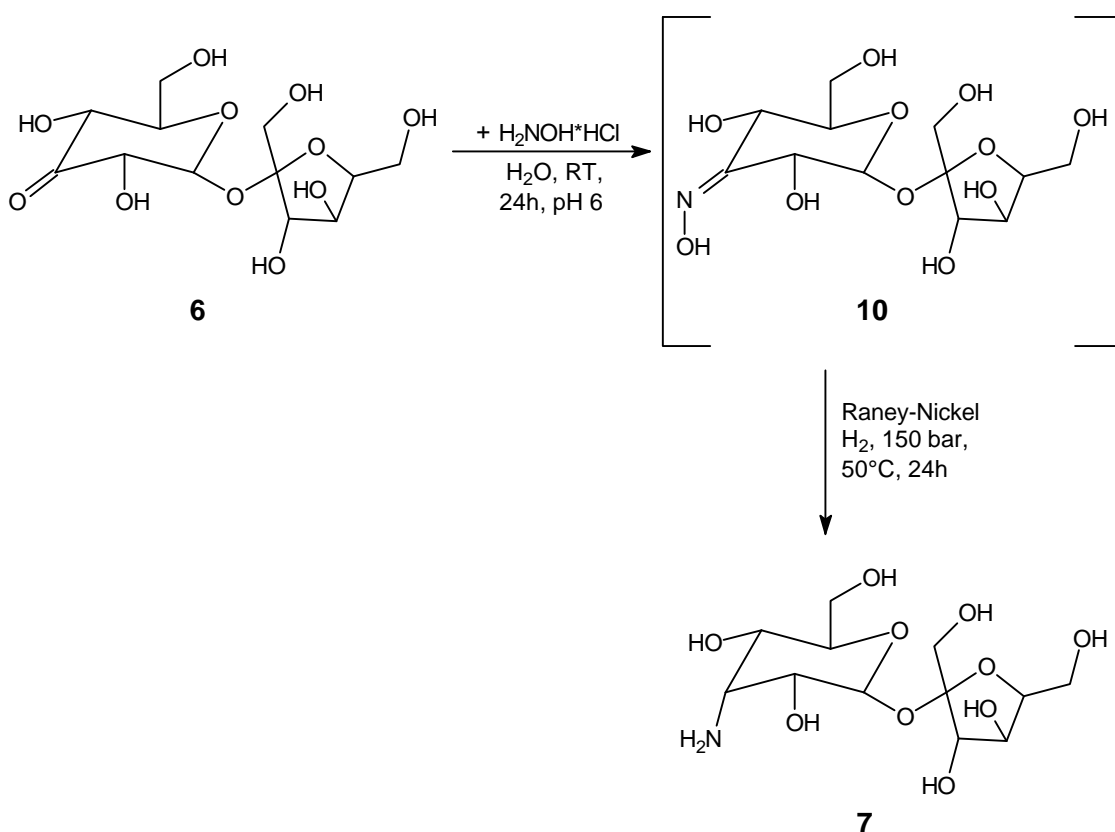


Abb. 9: Synthese von 3-Aminosaccharose (**7**) mittels Hydroxylamin Hydrochlorid

Bei der ersten Teilreaktion, der Oximbildung, handelt es sich um eine Reaktion vom Additions-Eliminierungs-Typ. Die Carbonylgruppe wird dabei ohne Hilfe von Katalysatoren durch das sehr starke Nukleophil Hydroxylamin angegriffen. Da die Umsetzung meist mit Hydroxylamin Hydrochlorid erfolgt, kann der Zusatz einer Base zum Abfangen der freiwerdenden Säure die Reaktion erleichtern. *Pietsch* (1993) und *Lampe* (1996) zeigten, dass ein fünffacher Überschuss an Hydroxylamin Hydrochlorid, ein pH-Wert von 6 und eine Temperatur von deutlich unter 40°C im ersten Reaktionsschritt zu einer fast vollständigen Umsetzung der 3-Ketosaccharose (**6**) in das entsprechende Oxim (**10**) führen. Für den zweiten Teilschritt, die Hydrierung mit Wasserstoff, fand *Noll-Borchers* (1993) die idealen Reaktionsbedingungen für 3'-Keto-Glucopyranosylmannit bei einer Temperatur von 50°C, einem Wasserstoffdruck zwischen 100 und 150 bar sowie einer Reaktionszeit von 72 Stunden. *Aretz* isolierte die 3-Aminosaccharose (**7**) nach der reduktiven Aminierung je nach 3-Ketosaccharose-Konzentration mit Ausbeuten zwischen 10 % ($c > 27.4$ g/l) und 20 % ($c = 13.7$ g/l) und stellte damit eine Abhängigkeit der Ausbeute von der 3-Ketosaccharose-Konzentration fest [*Aretz*, 1998a, 1998b].

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden reduktive Aminierungen der 3-Ketosaccharose (**6**) mit Hydroxylamin Hydrochlorid durchgeführt. Dazu wurde 3-Ketosaccharose (**6**) mit fünf Äquivalenten Hydroxylamin Hydrochlorid bei pH 6 und 20°C für 24 Stunden umgesetzt. Die von *Aretz* festgestellte Tendenz, dass bei höheren 3-Ketosaccharose-Konzentrationen niedrigere Ausbeuten an 3-Aminosaccharose (**7**) isoliert werden, konnte dabei bestätigt werden. Die Ausbeuten lagen zwischen 10 und 15 %. Eine HPLC-Analyse nach dem ersten Teilschritt (Bildung des Oxims (**10**)) zeigte, dass sich die 3-Ketosaccharose (**6**) nach 24 Stunden vollständig umgesetzt hatte. Eine Isolierung des Oxims (**10**) und damit eine Quantifizierung ist aufgrund der hohen Reaktivität nicht möglich und bestätigt die Ergebnisse von *Pietsch* (1993), die bei Isolierungsversuchen mit sauren und basischen Ionentauschern bzw. mixed-bed-Austauschern im Eluenten bis zu 60 % Fructose als Zersetzungsprodukt fand. Da im HPLC-Spektrum keine weiteren signifikanten Peaks auftraten, kann von einer fast vollständigen Umsetzung ausgegangen werden.

Nach einer 24-stündigen Hydrierung mit Wasserstoff an Raney-Nickel-Katalysator bei einer Temperatur von 50°C und einem Wasserstoffdruck von 100 bar wurde das Reaktionsgemisch in mehreren Schritten aufgearbeitet. Der Katalysator wurde durch Membranfiltration entfernt, das gebildete Ammoniak im Vakuum abdestilliert und das Rohprodukt schließlich durch Gefriertrocknung gewonnen. Bei der abschließenden

Chromatografie über eine Ionentauschersäule in NH_4^+ -Form (mit 0.25%-igem Ammoniakwasser als Laufmittel) wurden drei Hauptfraktionen erhalten. In der ersten Fraktion befinden sich überwiegend Salze. Die zweite Fraktion bestand nach HPLC-Analyse aus Monosacchariden, die sich ungefähr wie folgt zusammensetzten: 5-10 % Allose (aus der Hydrierung von 3-Ketosaccharose), 40 % Fructose (**12**), 20 % Mannit (**13**) und 30 % Sorbit (**14**) (Abb. 10). Die dritte Fraktion enthielt als saubere Substanz die Zielverbindung 3-Aminosaccharose (**7**).

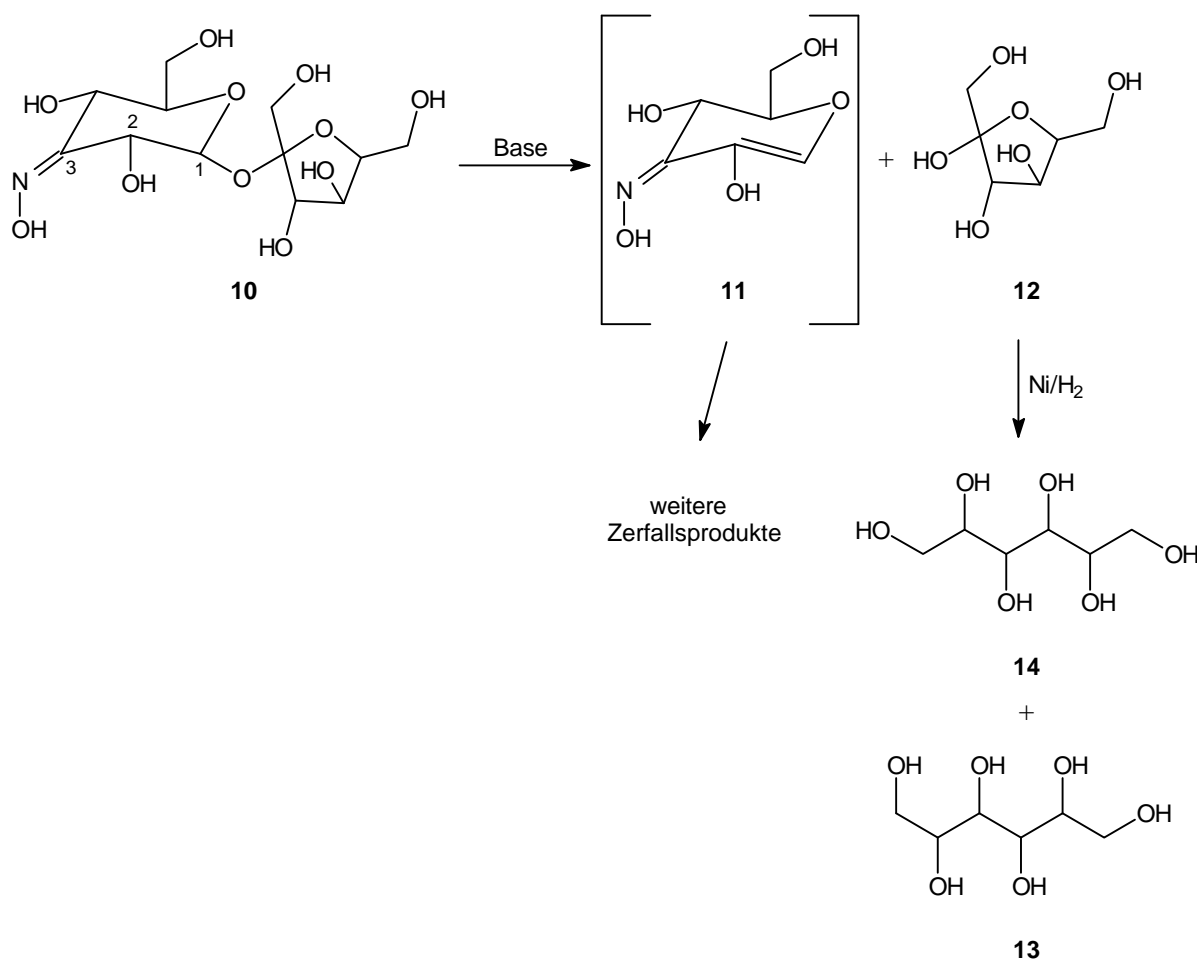


Abb. 10: Entstehung von Nebenprodukten bei der Hydrierung des Oxims der 3-Ketosaccharose (**10**)

Die Bildung der Nebenprodukte ist auf einen Anstieg des pH-Wertes auf 9 durch die Hydrierung von überschüssigem Hydroxylamin zu Wasser und Ammoniak im Autoklaven zurückzuführen. Wie *Lampe* (1996) feststellte, erfolgt die Hydrierung des Hydroxylamins schneller als die des Oxims (**10**). Ein steigender pH-Wert bewirkt die Abspaltung des Wasserstoffprotons am C-2 des Oxims (**10**) mit einer anschließenden Eliminierung von Fructose und einer weiteren Zersetzung der

gebildeten Produkte. Neben dieser geschilderten Reaktion können bei der reduktiven Aminierung im alkalischen Medium eine Vielzahl von Neben- und Folgereaktionen auftreten, die im Wesentlichen den charakteristischen Reaktionen der Kohlenhydrate im alkalischen Medium entsprechen [Heyns et al., 1957, Nursten, 1981, Ledl, 1990, Ledl et al., 1986].

Die Bildung der Nebenprodukte sollte entweder durch die Abtrennung des überschüssigen Aminierungsreagenzes (3.1.2) oder durch ein anderes Aminierungsreagenz (3.1.3) verringert werden.

3.1.2 O-Benzylhydroxylamin Hydrochlorid als Aminierungsreagenz

Da sich das über die Reaktion mit Hydroxylamin Hydrochlorid gebildete Oxim (**10**) vor der Hydrierung nicht isolieren lässt, wurde der erste Reaktionsschritt mit O-Benzylhydroxylamin Hydrochlorid als Aminierungsreagenz durchgeführt (Abb. 11). Es sollte damit ein zu kristallisierendes O-Benzylloxim (**15**) synthetisiert werden, das ohne überschüssiges Aminierungsreagenz in der Hydrierung eingesetzt werden kann.

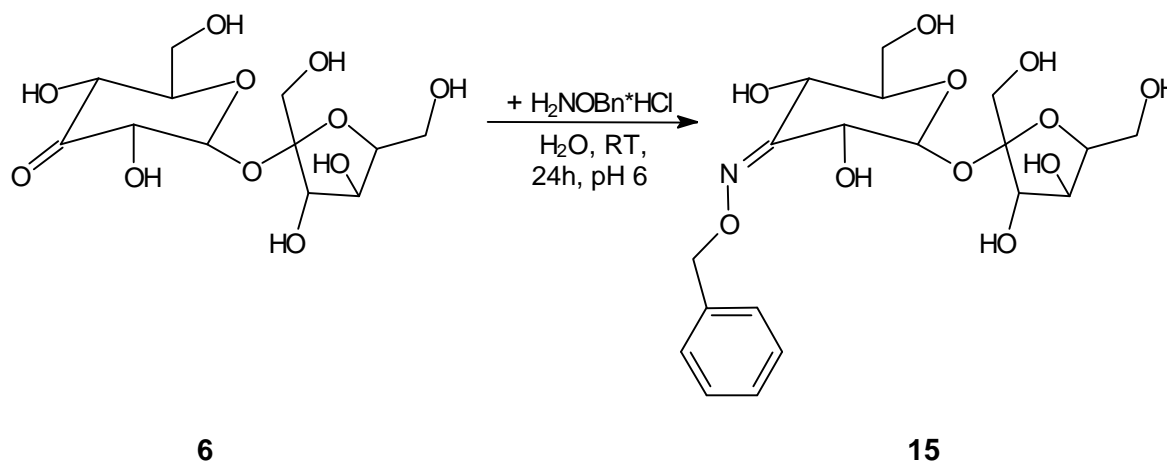


Abb. 11: Synthese eines O-Benzylloxims (**15**) mittels O-Benzylhydroxylamin Hydrochlorid

Die Synthese des O-Benzylloxims (**15**) gelang mit nur geringen Ausbeuten zwischen 30 % und 50 %. Es wurde daher von weiteren Umsetzungen zum Amin abgesehen.

3.1.3 Hydrazin Hydrat als Aminierungsreagenz

Aufgrund der geringen Ausbeuten bei der reduktiven Aminierung mit Hydroxylamin Hydrochlorid und der zu geringen Ausbeuten bei der Aminierung mit O-Benzylhydroxylamin Hydrochlorid wurde Hydrazin als weiteres Aminierungsreagenz getestet (Abb. 12). Hydrazin Hydrat stellt bei der reduktiven Aminierung ein wichtiges Reagenz dar, mit dem sich die gewünschten Aminosaccharide in sehr hohen Ausbeuten und Selektivitäten synthetisieren lassen [Rieger, 1992].

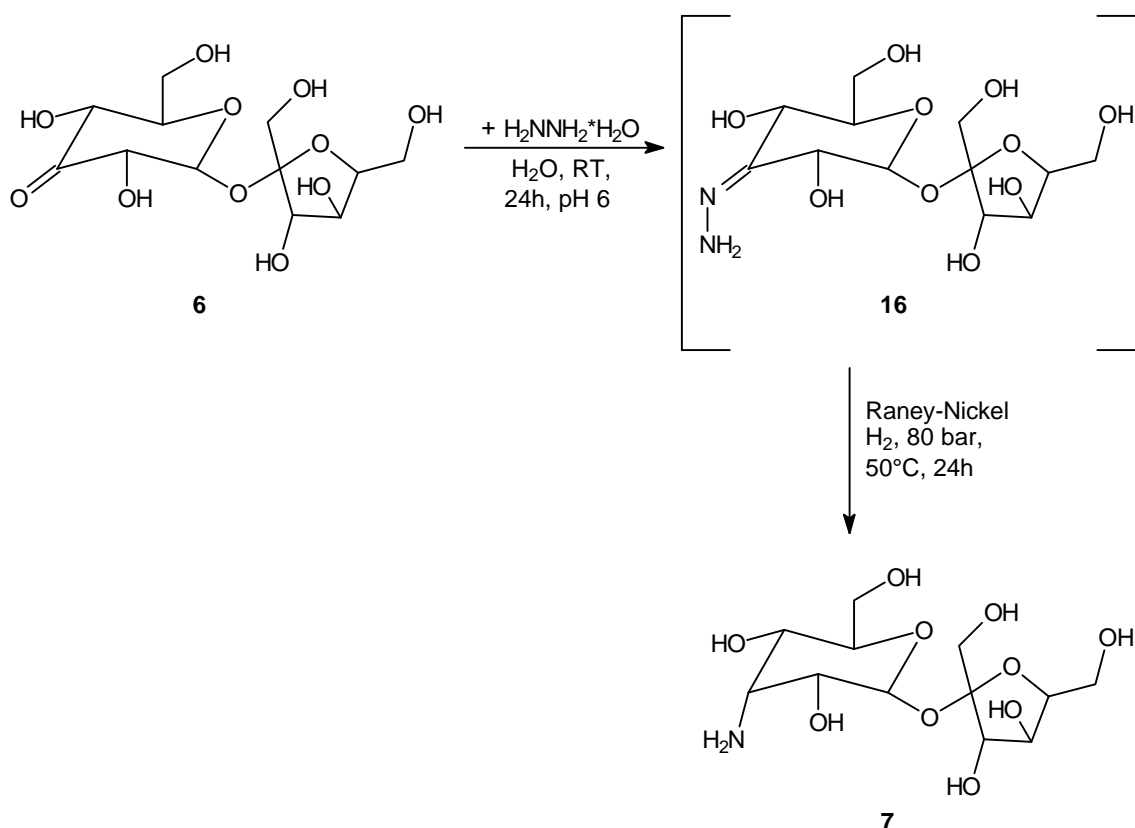


Abb. 12: Synthese von 3-Aminosaccharose (**7**) mittels Hydrazin Hydrat

Der erste Reaktionsschritt, die Hydrazonbildung, wurde unter den Reaktionsbedingungen der Oximbildung (s. 3.1.1) durchgeführt. Die 3-Ketosaccharose (**6**) wurde mit fünf Äquivalenten Hydrazin Hydrat bei pH 5.5 – 6.5 und 20°C umgesetzt. Eine HPLC-Analyse nach der Vorreaktion zeigte, dass die 3-Ketosaccharose (**6**) wie bei der Reaktion mit Hydroxylamin offensichtlich vollständig zum entsprechenden Hydrazon (**16**) reagiert. Im Chromatogramm war neben einem Peak für die Salze in der Reaktionslösung nur noch ein zweiter großer Peak zu erkennen, dessen Retentionszeit sich weder den Monosacchariden noch

der 3-Ketosaccharose oder 3-Aminosaccharose zuordnen ließ. Eine Isolierung des Hydrazons (**16**) ist jedoch auch hier wegen der hohen Reaktivität nicht möglich.

Die anschließende Hydrierung erfolgte mit Raney-Nickel-Katalysator bei einem Wasserdruck von 80 bar und 50°C für 24 Stunden. Nach der chromatografischen Trennung an einem Kationentauscher in NH_4^+ -Form konnte die gewünschte 3-Aminosaccharose (**7**) mit einer Ausbeute von 80 % isoliert werden.

Eine mögliche Erklärung für die höheren Ausbeuten an 3-Aminosaccharose (**7**) bei der reduktiven Aminierung mit Hydrazin anstelle von Hydroxylamin (vgl. Kap. 3.1.3) könnte im unterschiedlichen Redox-Potenzial der beiden Zwischenprodukte (**10**) und (**16**) liegen. Ein Vergleich der Redox-Potenziale von Hydroxylamin ($\epsilon_0 = -1,87 \text{ V}$) und Hydrazin ($\epsilon_0 = -0,70 \text{ V}$) zeigt, dass es sich bei beiden Verbindungen um Reduktionsmittel handelt, von denen Hydroxylamin das stärkere ist [Wiberg, 1985]. In Gegenwart von Reduktionsmitteln (wie hier Wasserstoff an Raney-Nickel-Katalysator) können beide Verbindungen auch als Oxidationsmittel wirken. Dabei stellt Hydrazin das stärkere Oxidationsmittel dar [Wiberg, 1985] und wird daher vom Reduktionsmittel einfacher und schneller reduziert. Für die Übertragung auf die Zwischenprodukte (**10**) und (**16**) bedeutet dies, dass das Hydrazon (**16**) unter gleichen Reaktionsbedingungen höhere Ausbeuten des Produktes, der 3-Aminosaccharose, liefert.

4 Monomersynthese

Die Aminogruppe der 3-Aminosaccharose (**7**) unterscheidet sich in ihrer Reaktivität so weit von den Hydroxylgruppen, dass selektive Verknüpfungen möglich sind. Für die Einführung einer neuen Funktionalität können passende Reagenzien (Säuren bzw. Säurederivate) gewählt werden, die am Stickstoffatom angreifen und N-acylierte Produkte ergeben. Die Umsetzung primärer Amine kann beispielsweise mit reaktiven Säurechloriden (dabei muss eine Base zugesetzt werden, um den freiwerdenden Chlorwasserstoff abzufangen), oder durch Umesterung unter basischer Katalyse, oder durch katalytische Umsetzung mit einer Carbonsäure erfolgen. Die 3-Aminosaccharose (**7**) soll auf diese Weise in ein anwendungstechnisch interessantes, polymerisationsfähiges Molekül überführt werden.

4.1 3-Desoxy-3-(N-methacrylamido)- α -D-allopyranosyl- β -D-fructofuranosid (N-Methacrylaminosaccharose, NMAAS) (**8**)

Zur Herstellung eines Polymerbausteins wurde zunächst das Methacrylamid N-Methacrylaminosaccharose (NMAAS) (**8**) synthetisiert. Dazu wurde die 3-Aminosaccharose (3-Amino-3-desoxy- α -D-allopyranosyl- β -D-fructofuranosid (**7**)) in Anlehnung an Synthesen von *Kowalczyk* (1990) in Methanol mit N-Methacrylsäureanhydrid (Abb. 13) umgesetzt, welches in der Reaktivität ähnlich dem Säurechlorid ist.

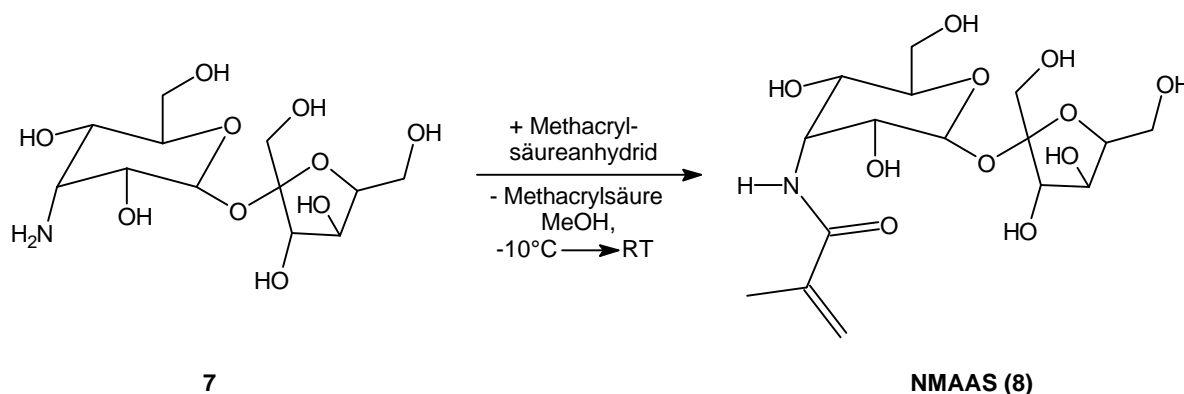


Abb. 13: Synthese von 3-Desoxy-3-(N-methacrylamido)- α -D-allopyranosyl- β -D-fructofuranosid (**8**) mit N-Methacrylsäureanhydrid

Die Reaktion erfolgte unter Kühlung, um eine Hydrolyse der 3-Aminosaccharose (**7**) zu vermeiden und eine selektive Umsetzung an der Aminogruppe zu erreichen. Bei

einer Temperatur von 20°C kann es sonst zu einer Veresterung der primären Hydroxylgruppen kommen [Betremieux et al., 1992]. Eine mehrfache Veresterung wurde ebenfalls von *Gruber* und *Greber* (1990) beobachtet, die Saccharose mit Methacrylsäurechlorid in unterschiedlichen Verhältnissen umsetzten. Auch in diesen Versuchen ist eine solche Nebenreaktion nicht vollkommen ausgeschlossen. Nach beendeter Reaktion wurde das Produkt N-Methacrylaminosaccharose (**8**) mit einer Ausbeute von 69 % in einem Gemisch aus Ether/Aceton ausgefällt.

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 14a) zeigt neben den Signalen für das Disaccharid im Bereich zwischen 3,80 und 4,80 ppm drei Signale für die Protonen der Methacrylgruppe, ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 1,98 ppm für die Methylgruppe sowie zwei Dubletts bei chemischen Verschiebungen von 5,51 und 5,78 ppm für die beiden Methylenprotonen. Die ^2J -Kopplung der beiden Methylenprotonen liegt mit unter 1 Hz in dem zu erwartenden Bereich. Die chemischen Verschiebungen der Methacrylgruppe liegen im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 14b) bei 174,2 (Carbonylkohlenstoffatom), 140 (C-8), 122,0 (C-9) und 18,7 (Methylkohlenstoffatom) ppm. *Kowalczyk* (1990) fand die Signale der Methacrylgruppe für seine Methacrylamidosaccharide bei ähnlichen chemischen Verschiebungen.

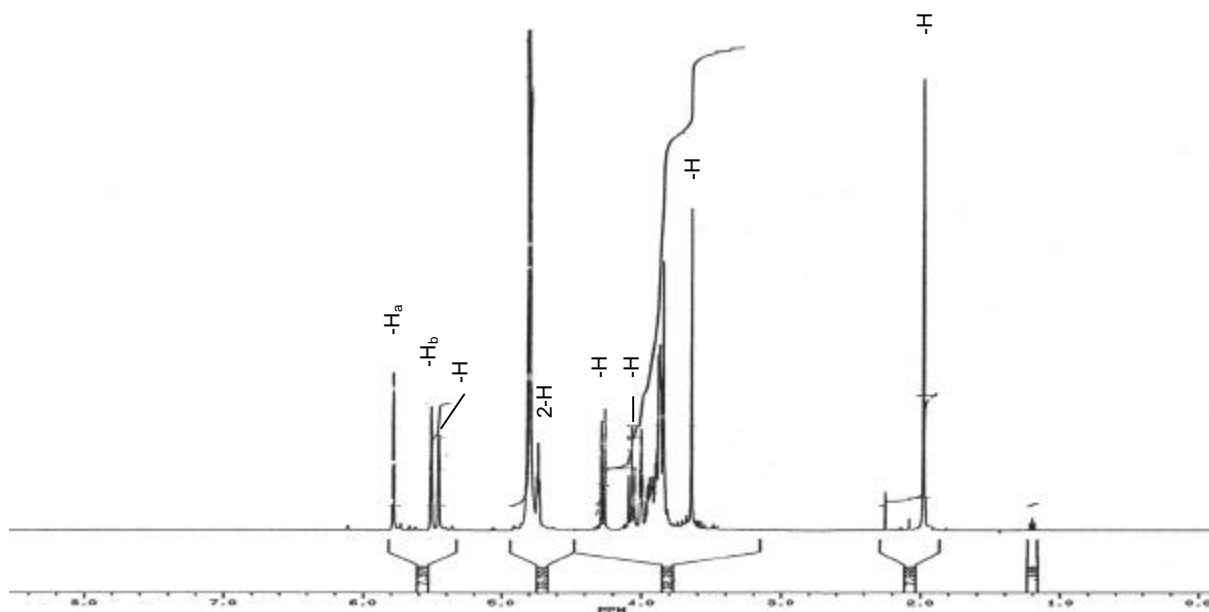


Abb.14a: ^1H -NMR-Spektrum von NMAAS (**8**)

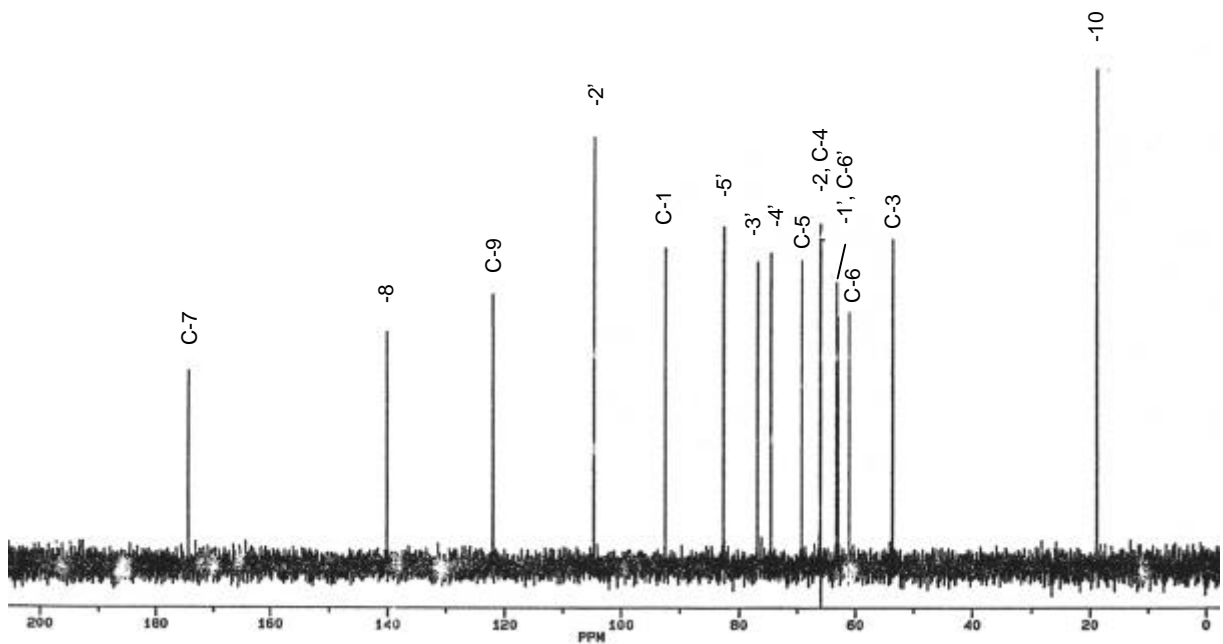
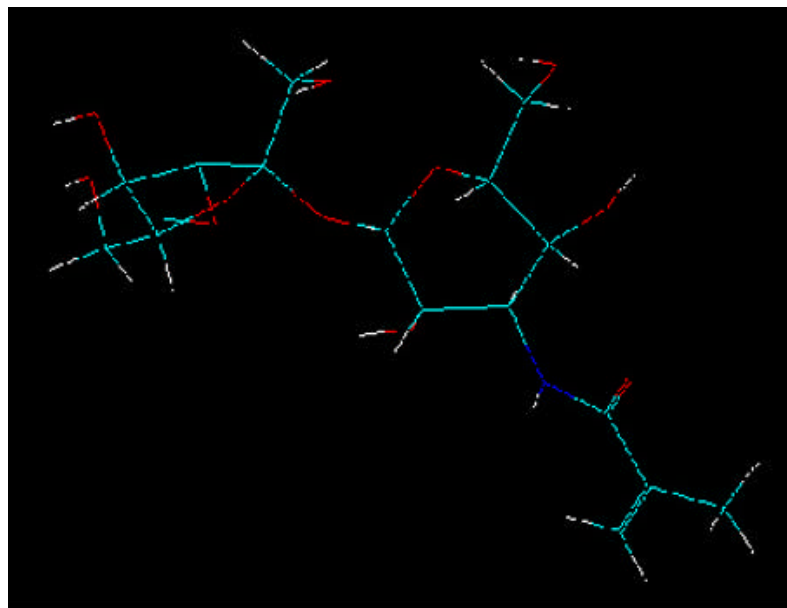


Abb. 14b: ^{13}C -NMR-Spektrum von NMAAS (**8**)



(türkis = Kohlenstoff, rot = Sauerstoff, blau = Stickstoff, weiß = Wasserstoff)

Abb. 15: Energetisch günstigste Struktur von NMAAS im Vakuum, berechnet mit „HyperChem 6.0“

Abbildung 15 zeigt eine mögliche Struktur der NMAAS im Vakuum, die unter energetischen Gesichtspunkten berechnet wurde. Wie aus der Abbildung zu erkennen

ist, befindet sich die Doppelbindung sehr dicht am Saccharidrest, so dass es hier zu einer sterischen Abschirmung der Doppelbindungen kommen kann. Zum anderen wird die Doppelbindung auf der anderen Seite zum Teil durch die Methylgruppe abgeschirmt.

4.2 N-Ethylmethacrylato-N'-(3-desoxy- α -D-allopyranosyl- β -D-fructofuranosid)-Harnstoff (IEMAS) (9)

Als zweites Monomer sollte ein Molekül synthetisiert werden, in dem die polymerisierbare Doppelbindung deutlich weiter vom Saccharid entfernt ist als in der NMAAS (8). Es wurde das Harnstoffderivat N-Ethylmethacrylato-3-amino-3-desoxy- α -D-allopyranosyl- β -D-fructofuranosid-Harnstoff (IEMAS) (9) gewählt, das durch Kopplung eines kommerziellen Isocyanates, in diesem Fall 2-Isocyanatoethylmethacrylat (IEM), und 3-Aminosaccharose (7) bei tiefen Temperaturen in Wasser synthetisiert wurde (Abb. 16). Die höhere Affinität der Aminogruppe zum Isocyanat führt zu einer hohen Selektivität der Reaktion unter diesen Bedingungen. Die Addition der Aminogruppe erfolgte in sehr kurzer Zeit, so dass eine sehr gute Ausbeute (99.7 %) und eine hohe Reinheit des Produktes erzielt wurden. Durch Verwendung äquimolarer Eduktverhältnisse konnte die Bildung von Nebenprodukten (z. B. Urethanbildung) unterdrückt werden. *Kowalczyk* synthetisierte nach dieser Methode neben IEMAS auch Monomere mit anderen Sacchariden (1990).

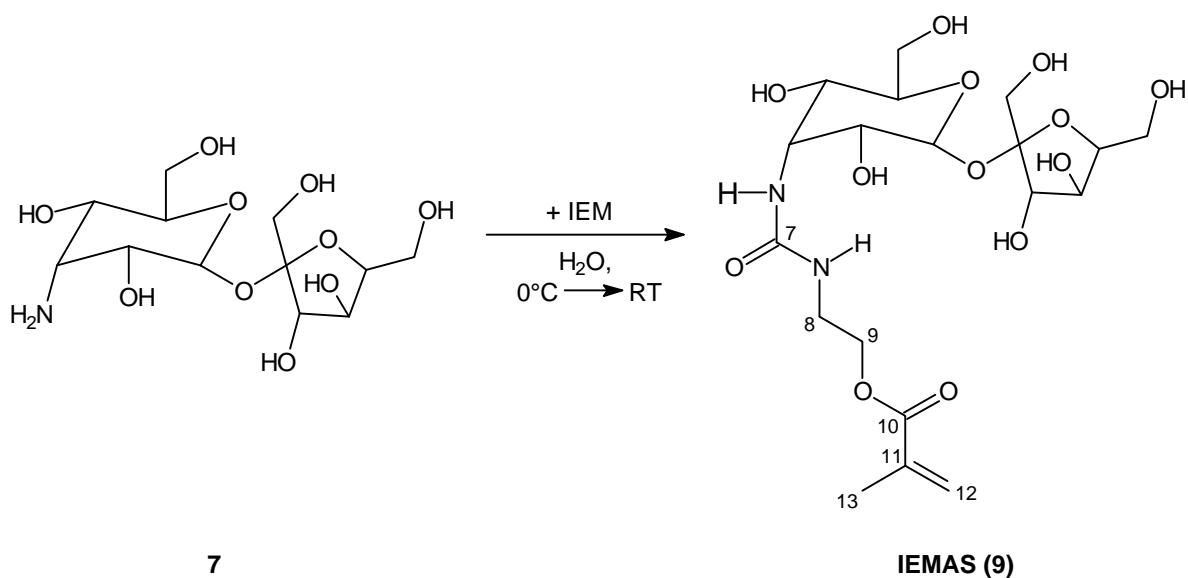


Abb. 16: Synthese von N-Ethylmethacrylato-N'-(3-desoxy- α -D-allopyranosyl- β -D-fructofuranosid)-Harnstoff (9)

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 17a) können die Protonen der Methylengruppe einer chemischen Verschiebung von 6,09 und 5,66 ppm zugeordnet werden. Die ^2J -Kopplungskonstante liegt unter 1 Hz und damit im zu erwartenden Bereich. Die Methylprotonen finden sich bei einer Verschiebung von 1,87 ppm. Neben den für Saccharose typischen Protonenverschiebungen zwischen 5,30 und 3,48 ppm erscheinen die Protonen des Ethylspacers bei einer chemischen Verschiebung von 4,17 (9-H) und 3,41 (8-H) ppm als Triplets mit einer ^3J -Kopplungskonstanten von 4,9 Hz. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 17b) finden sich die chemischen Verschiebungen der beiden Carbonylkohlenstoffatome bei 172,3 (C-10) und 163,5 ppm für das Kohlenstoffatom der Harnstoffgruppe. Die Verschiebungen der beiden Methylenkohlenstoffatome liegen bei 138,4 (C-11) und 129,5 (C-12) ppm und damit in den literaturbekannten Bereichen für Methacrylate. Neben den chemischen Verschiebungen für die beiden Kohlenstoffatome des Ethylspacers bei 67,0 (C-9) und 41,4 (C-8) ppm treten die Verschiebungen der Kohlenstoffatome des Saccharidgerüsts im Bereich von 106,5 bis 55,7 ppm auf.

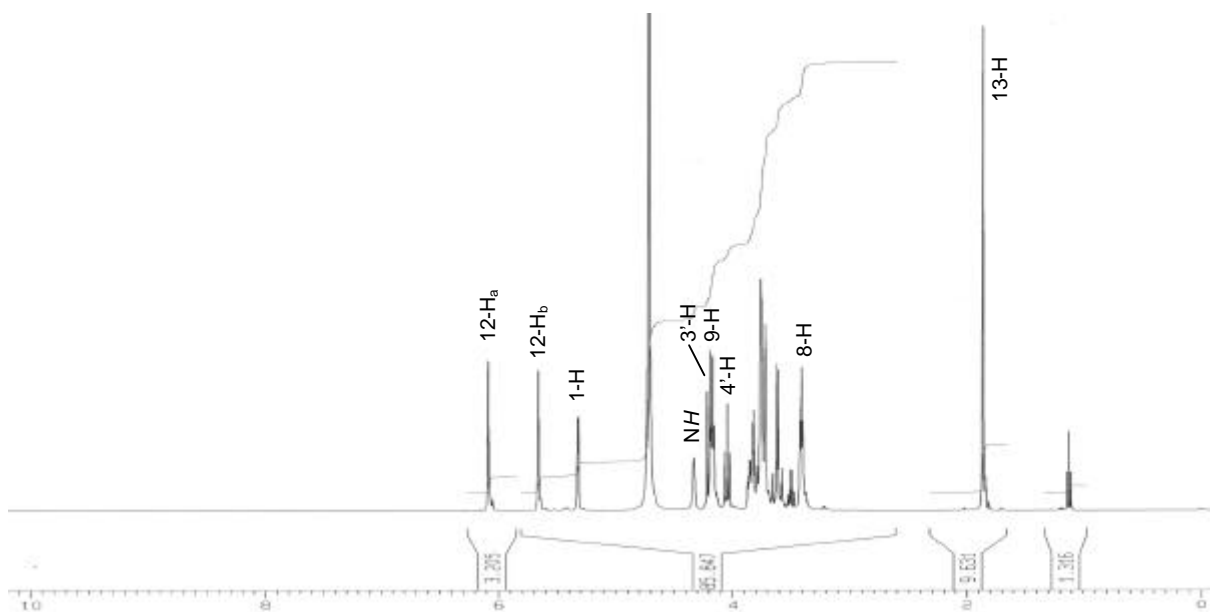


Abb. 17a: ^1H -NMR-Spektrum von IEMAS (**9**)

Das IR-Spektrum (Abb. 17c) zeigt bei einer Wellenzahl oberhalb 3000 cm^{-1} eine sehr intensive, breite Bande für die OH-Gruppen, die den Bereich, in dem die Bande der Methylengruppe (im allgemeinen zwischen 3000 und 3100 cm^{-1}) zu erwarten ist, überlagert. Die Methylenbande ist deshalb nicht zu erkennen. Im Bereich der Carbonylgruppen sind zwei Schwingungsbanden zu erkennen, die sich zum einen

der Estergruppe (1713 cm^{-1}) und zum anderen der Harnstoffgruppe (1642 cm^{-1}) zuordnen lassen. Die Deformationsschwingung der N-H-Bindung erscheint bei einer Wellenzahl von 1561 cm^{-1} .

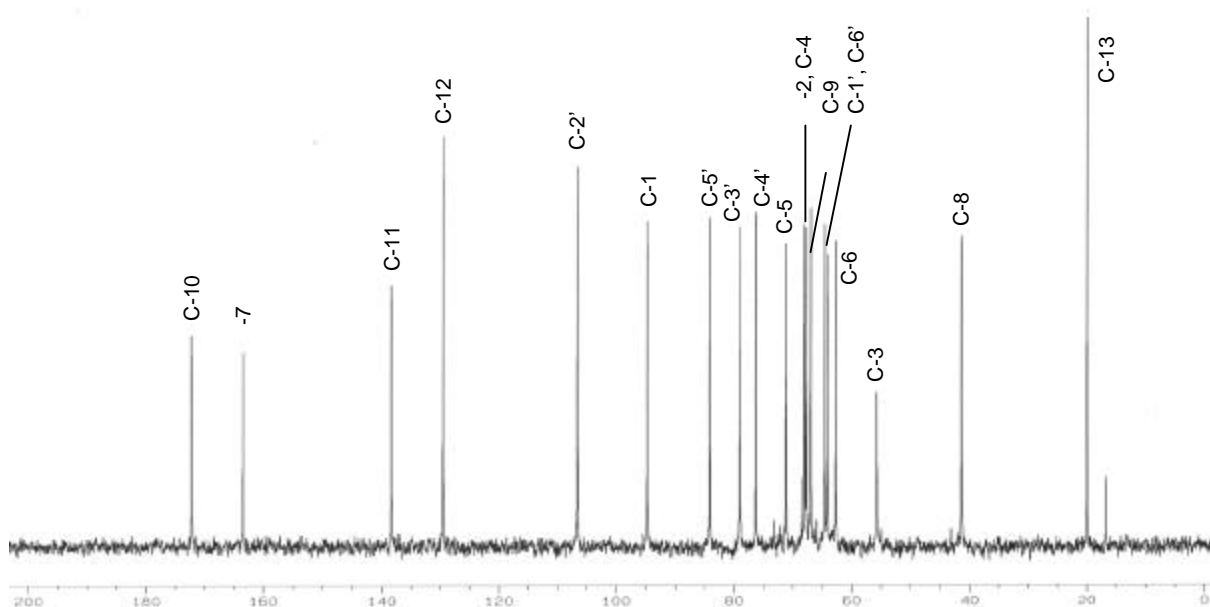


Abb. 17b: ^{13}C -NMR-Spektrum von IEMAS (9)

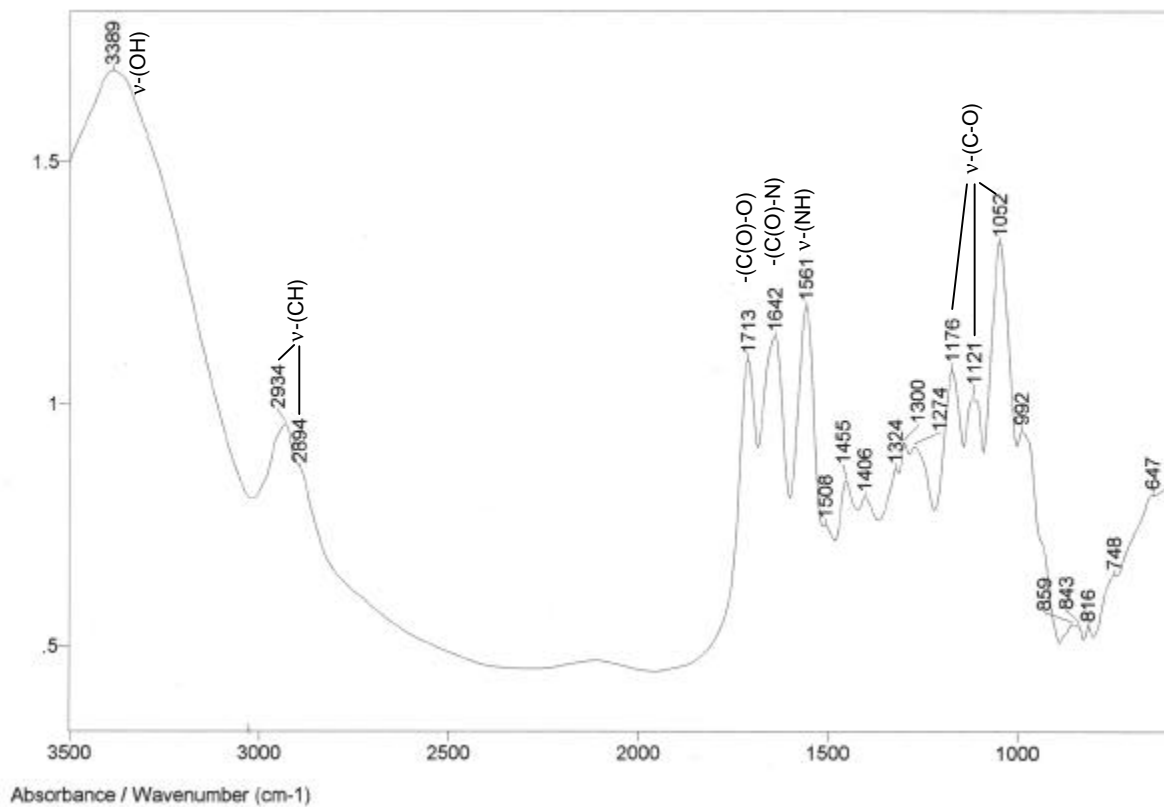


Abb. 17c: FT-IR-Spektrum von IEMAS (9)



(türkis = Kohlenstoff, rot = Sauerstoff, blau = Stickstoff, weiß = Wasserstoff)

Abb. 18: Energetisch günstigste Struktur von IEMAS im Vakuum, berechnet mit „HyperChem 6.0“

In Abbildung 18 ist eine mögliche räumliche Struktur der IEMAS im Vakuum dargestellt, die nach Berechnungen mit „HyperChem 6.0“ die niedrigste Energie aufweist. Wie aus Abbildung 17 zu erkennen ist, kann sich die Doppelbindung deutlich weiter vom Saccharidrest entfernt befinden als in der NMAAS (**8**). Die Polymerisation mit IEMAS sollte deshalb deutlich ungehinderter erfolgen als bei NMAAS.

5 Theoretischer Teil zur Polymerisation

5.1 Polymerisationen

In der Chemie hat sich die Einteilung der Polymersynthesen in drei unterschiedliche Klassen bewährt. Man unterscheidet dabei die Polymerisation von ungesättigten oder cyclischen Verbindungen, die Polykondensation und die Polyaddition, wobei je nach Art der aktiven Komponente zwischen radikalischer, ionischer oder metallkomplexxatalysierte Polymerisation unterschieden wird. In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich die radikalische Polymerisation ungesättigter Verbindungen untersucht.

5.1.1 Radikalische Homopolymerisation

Die Polymere der radikalischen Homopolymerisation sind aus einheitlichen Grundbausteinen aufgebaut. Der erste Schritt der Startreaktion wird durch Radikale ausgelöst, die durch radikalliefernde Initiatoren, wie z. B. Peroxide, Azoverbindungen oder Redoxsysteme, fotochemisch, elektrochemisch, thermisch oder katalytisch erzeugt werden können. Im zweiten Schritt der Startreaktion erfolgt die Addition einer Monomerdoppelbindung an das Initiatorradikal. Das Kettenwachstum der radikalischen Polymerisation beruht auf der Addition einer Doppelbindung des Monomers an das radikalische Zwischenprodukt (Abb. 19). Die Aktivierungsenergie für die Addition ist im Regelfall deutlich geringer als die der Startreaktion.

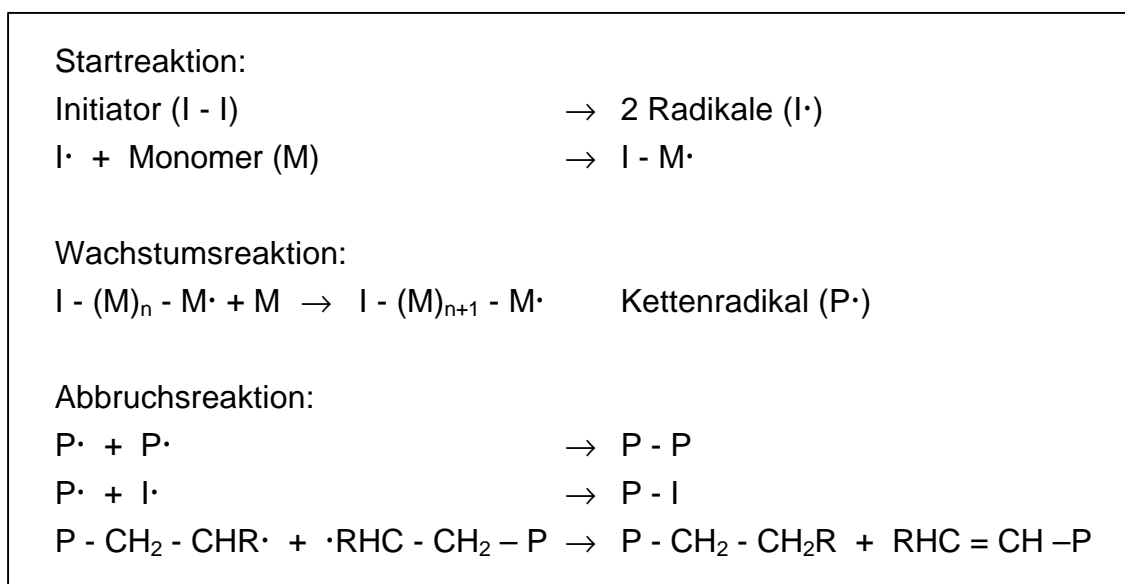


Abb. 19: Start-, Wachstums- und Abbruchreaktion bei der radikalischen Polymerisation

Der Abbruch einer radikalischen Polymerisation erfolgt hauptsächlich durch Kombination zweier Radikale oder Disproportionierung (Abb. 19). Übertragungsreaktionen, bei denen die radikalische Eigenschaft des wachsenden Polymers auf im Reaktionssystem vorhandene Moleküle, z. B. nicht umgesetztes Monomer, Lösungsmittel, Initiator, Regler und Polymere, übertragen wird, sind ebenfalls möglich. Die Bruttoreaktionswachstumsgeschwindigkeit (v_{BR}) für eine Polymerisation ergibt sich aus der kinetischen Betrachtung unter idealen Bedingungen [Elias, 1990] zu:

$$v_{BR} = k_w \cdot [M] \cdot \sqrt{[I]} \cdot \sqrt{\frac{f \cdot k_D}{k_A}} \quad (1)$$

mit:

k_w = Wachstumsgeschwindigkeitskonstante

$[M]$ = Monomerkonzentration

$[I]$ = Initiatorkonzentration

f = effektiver Bruchteil der Primärradikale, die zum Wachstum beitragen

k_D = Geschwindigkeitskonstante des Initiatorzerfalls

k_A = Geschwindigkeitskonstante des Abbruchs.

Der Polymerisationsgrad ist ein Maß für die in einem Makromolekül eines Polymerisats enthaltenen monomeren Bausteine. Da die Makromoleküle eines polymeren Produktes keine einheitliche Länge besitzen, kann experimentell nur ein durchschnittlicher Wert für den Polymerisationsgrad \bar{P}_n bestimmt werden (Gleichung 2).

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{k} \cdot \frac{2 \cdot \sqrt{(k_A \cdot f \cdot k_D)}}{k_w} \cdot \frac{\sqrt{[I]}}{[M]} \quad (2)$$

mit:

\bar{P}_n = mittlerer Polymerisationsgrad

k = abbruchabhängige Proportionalitätskonstante (für reine Kombination = 1, für reine Disproportionierung = 2).

Aus den Gleichungen (1) und (2) ist erkennbar, dass Maßnahmen zur Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit, z. B. durch die Erhöhung der Initiatorkonzentration oder durch eine Temperaturerhöhung, auch zu einer Verkleinerung des mittleren

Polymerisationsgrades führen, da durch einen erhöhten Initiatorzerfall mehr Radikale entstehen und somit auch mehr Wachstums- und Abbruchreaktionen stattfinden. Dagegen führt eine Erhöhung der Monomerkonzentration $[M]$ zu einer Vergrößerung des mittleren Polymerisationsgrades. Der mittlere Polymerisationsgrad kann aber auch durch Übertragungsreaktionen beeinflusst werden. Bei Übertragungsreaktionen wird die radikalische Eigenschaft des wachsenden Makromoleküls auf das Lösungsmittel, ein Monomer, den Initiator oder ein bereits gebildetes Polymer (führt zur Bildung verzweigter Polymere) übertragen, so dass von dort aus ein neues Makromolekül zu wachsen beginnt. Durch die Übertragungsreaktion kommt es also zum Abbruch des wachsenden Makromoleküls, nicht jedoch zum Abbruch der Radikalkette: Die Kenngröße für eine Übertragungsreaktion ist der Quotient aus Übertragungs-geschwindigkeitskonstante und Wachstumsgeschwindigkeitskonstante. Aus Gleichung (2) ergibt sich damit durch Ergänzung Gleichung (3):

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{k} \cdot \frac{2 \cdot \sqrt{(k_A \cdot f \cdot k_D)}}{k_w} \cdot \frac{\sqrt{[I]}}{[M]} + C_M + C_S \cdot \frac{[S]}{[M]} + C_I \cdot \frac{[I]}{[M]} \quad (3)$$

mit:

- $[S]$ = Konzentration des Lösungsmittels
- C_M = Übertragungskonstante des Monomers
- C_S = Übertragungskonstante des Lösungsmittels
- C_I = Übertragungskonstante des Initiators.

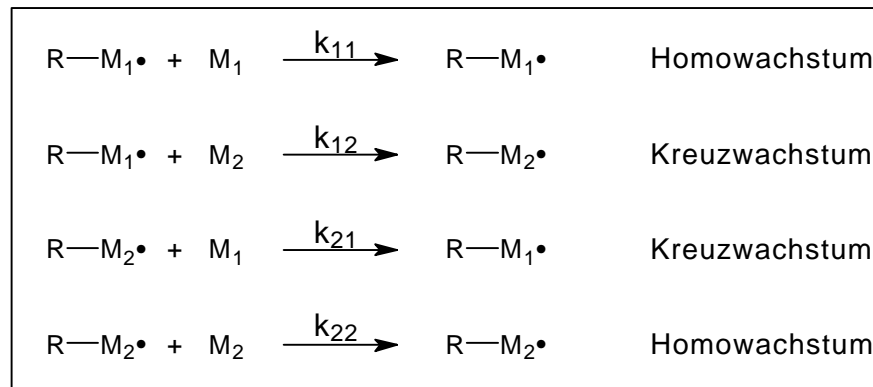
5.1.2 Radikalische Copolymerisation

Im Gegensatz zur Homopolymerisation werden bei der Copolymerisation verschiedene Monomere zur Polymerisation gebracht. Der Aufbau der Polymere erfolgt dabei im allgemeinen durch die Monomere in der Reaktionslösung. Die Zusammensetzung der Monomere im Polymerisat ist dabei jedoch meistens eine andere als in der Monomerenmischung. In Abb. 20 sind einige unterschiedliche Möglichkeiten der Zusammensetzung von Copolymeren aufgezeigt.

Der Aufbau des Copolymerisates hängt dabei in erster Linie von der Geschwindigkeit bzw. den Geschwindigkeitsverhältnissen der am Kettenwachstum der Polymerisation beteiligten Monomere und ihrer Radikale ab. Bei einer Copolymerisation mit zwei verschiedenen Monomeren können dabei vier unterschiedliche Wachstumsreaktionen stattfinden (Abb. 21).

-A-B-A-A-A-B-B-A-B-B-B-A-	statistische Verteilung
-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-	alternierende Reihenfolge
-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-A-	Blockcopolymere
-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-	Pfropfcopolymere
B	
B	
B	
B	
B	
B	

Abb. 20: Systematik binärer Copolymere

Abb. 21: Wachstumsschritte bei der Copolymerisation von zwei verschiedenen Monomeren M_1 und M_2

Der Quotient aus den Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten eines Makroradikals mit den eigenen Monomeren (Homowachstum) und den anderen Monomeren (Kreuzwachstum) wird als Copolymerisationsparameter r bezeichnet (Gleichung 4). Die Copolymerisationsparameter sind also ein Maß für das aktive Kettenradikal, das eigene Monomer oder das Comonomer zu addieren.

$$r = \frac{k(\text{Homowachstum})}{k(\text{Kreuzwachstum})} \quad \Rightarrow \quad r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (4)$$

mit:

r = Copolymerisationsparameter

Die Copolymerisationsparameter sind in der Praxis sehr wichtig, da sie für jedes Monomerenpaar charakteristische Größen und Informationen über die Primärstruktur der Kette (mittlere Sequenzlänge, Sequenzlängenverteilung) liefern. Des Weiteren ermöglichen sie eine Abschätzung der Polarität und der Reaktivität eines Monomers bzw. dessen Radikalen. Aus den Verhältnissen der verschiedenen Wachstumsgeschwindigkeiten bei stationären Radikalkonzentrationen kann der

kinetische Zusammenhang für eine momentane Monomerkonzentration und das momentane molare Einbauverhältnis (Copolymerzusammensetzung) abgeleitet werden:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{(r_1 \cdot [M_1] + [M_2])}{(r_2 \cdot [M_2] + [M_1])} = \frac{m_1}{m_2} \quad (5)$$

mit:

m_1 = molarer Anteil des Monomers M_1 im Copolymer

m_2 = molarer Anteil des Monomers M_2 im Copolymer

M_1 = molarer Anteil des Monomers M_1 im Ansatz

M_2 = molarer Anteil des Monomers M_2 im Ansatz.

Tab. 3: Zusammenfassung wichtiger Kombinationen von Copolymerisations-Parametern

Situation	Copolymerisation	Kurvenverlauf	Lage des Azeotropgemisches
$r_1 \approx 0, r_2 \approx 0$	alternierend	Parallel zur Abzisse	konst. 50 mol% M_1 über alle Feedmischungen
$r_1 < 1, r_2 < 1$	statistisch	S-Kurve mit Diagonalschnittpunkt	für $r_1 = r_2$ 50 mol% M_1 für $r_1 > r_2$ > 50 mol% M_1 für $r_1 < r_2$ < 50 mol% M_1
$r_1 = 1, r_2 = 1$	ideal (azeotrop)	Diagonale	über den ganzen Feedbereich gleiche Zusammensetzung von Copolymer und Feed
$r_1 > 1, r_2 < 1$ $r_1 < 1, r_2 > 1$	statistisch	Kurve ohne Schnittpunkt	----- -----
$r_1 > 1, r_2 > 1$	Annäherung an die Blockcopolymerisation	S-Kurve mit Diagonalschnittpunkt	für $r_1 = r_2$ 50 mol% M_1 für $r_1 > r_2$ < 50 mol% M_1 für $r_1 < r_2$ > 50 mol% M_1
$r_1 = \infty, r_2 = \infty$	keine Copolymerisation	-----	-----

Die allgemeine Copolymerisationsgleichung (5) ist nicht nur auf die radikalische Polymerisation beschränkt. Sie ist jedoch nur dann gültig, wenn die Irreversibilität der Wachstumsschritte und die im Ansatz vorgegebene Konzentration an Monomeren

tatsächlich an jedem Ort der Reaktion vorliegen. Dies ist unter heterogenen Bedingungen nicht immer gegeben [Vollmert, 1988].

Um die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 möglichst exakt bestimmen zu können, ist es notwendig die Molverhältnisse während der Polymerisation konstant zu halten. Dies ist nur bei kleinen Umsätzen gewährleistet, da bei größeren Umsätzen ein Monomer schneller verbraucht werden kann als das andere [Lechner et al., 1993, Fineman und Ross, 1950].

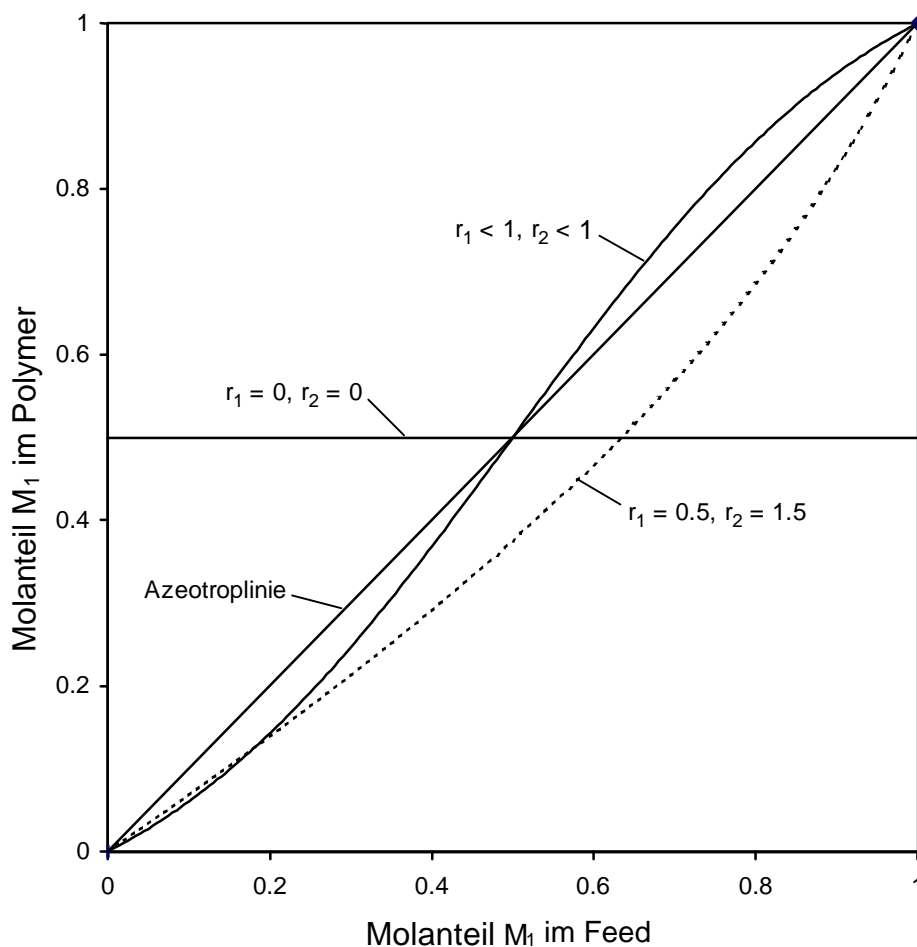


Abb. 22: Copolymerisationsdiagramm verschiedener Copolymerisationsparameterkombinationen

Aus den Copolymerisationsparametern r_1 und r_2 für ein binäres System lassen sich einige Rückschlüsse auf die Polymerisationsreaktion der beteiligten Monomere sowie das resultierende Copolymer ziehen. In Tabelle 3 und Abbildung 22 sind die wichtigsten Situationen mit verschiedenen Verhältnissen der Copolymerisationsparameter dargestellt.

Eine grafische Methode zur Ermittlung der Copolymerisationsparameter wurde von *Fineman* und *Ross* [1950] gefunden. Durch Einsetzen von $f = m_1 / m_2$ und $F = [M_1] / [M_2]$ in die Copolymerisationsgleichung (5) ergibt sich eine linearisierte Form:

$$\frac{F}{f} \cdot (f - 1) = r_1 \cdot \frac{F^2}{f} - r_2 \quad (6)$$

bzw.

$$\frac{f - 1}{F} = -r_2 \cdot \frac{f}{F^2} + r_1 \quad . \quad (7)$$

Die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 ergeben sich durch grafische Auftragung von $(F / f) \cdot (f - 1)$ gegen (F^2 / f) bzw. $(f - 1) / F$ gegen f / F^2 aus der Steigung bzw. dem Achsenabschnitt der Geraden. Die beiden linearisierten Formen der Copolymerisationsgleichung weisen jedoch unterschiedliche Gewichtungen auf. So erhält man aus den beiden Gleichungen unterschiedliche Werte für r_1 und r_2 . *Kelen* und *Tüdös* glichen diese Nachteile durch Modifikation der *Fineman-Ross*-Gleichungen aus [Kelen und Tüdös, 1975]. Sie führten dabei eine Hilfskonstante α ein, woraus sich folgende Gleichung ergibt:

$$\frac{G}{H + \alpha} = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \cdot \frac{H}{H + \alpha} - \frac{r_2}{\alpha} \quad (8)$$

mit:

$$G = \frac{(f - 1) \cdot F}{f}; \quad H = \frac{F^2}{f}; \quad \alpha = (H_{\max} \cdot H_{\min})^{1/2} \quad .$$

Durch die grafische Auftragung von $G / (\alpha + H)$ gegen $H / (H + \alpha)$ können r_1 und r_2 auch bei höheren Umsätzen (bis 50 %) bestimmt werden [Lechner, 1993].

Für die genauere Bestimmung der r -Werte benutzt man die nicht lineare Methode der kleinsten Quadrate [Jaaks, 1967] oder geht von einer integrierten Form der Copolymerisationsgleichung aus [Meer et al., 1978]. Im Allgemeinen reicht es jedoch aus die Copolymerisationsparameter nach den linearen Methoden von *Fineman* und *Ross* oder *Kelen* und *Tüdös* zu berechnen, da für die genaueren Bestimmungen der r -Werte die Messgenauigkeit der experimentellen Eingangsgrößen entsprechend hoch sein muss.

Bei der statistischen Betrachtung der Copolymerisation zeigt sich, dass die zahlenmittlere Sequenzlänge (mittlere Anzahl aufeinander folgender Bausteine von M_1 oder M_2) nur vom Molverhältnis der Monomere und der Additions geschwindigkeit abhängig ist:

$$\bar{l}_{(1)} = r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1 \quad (9)$$

$$\bar{l}_{(2)} = r_2 \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]} + 1 \quad (10)$$

mit:

$$\bar{l}_{(i)} = \text{mittlere Sequenzlänge.}$$

Da es, mit Ausnahme von alternierenden Copolymeren, unwahrscheinlich ist, dass Copolymere immer gleich lange M_1 - bzw. M_2 -Homosequenzen besitzen, sind sie durch eine Verteilung der Sequenzlängen zu beschreiben. Der statische Zusammenhang zwischen den r -Werten und der Häufigkeit bestimmter Sequenzlängen n der M_1 - bzw. M_2 -Einheiten wird dabei durch folgende Gleichungen beschrieben.

$$w_{1(n)} = \left(\frac{r_1 \cdot [M_1]}{r_1 \cdot [M_1] + [M_2]} \right)^{n-1} \cdot \left(\frac{[M_2]}{r_1 \cdot [M_1] + [M_2]} \right) \quad (11)$$

$$w_{2(n)} = \left(\frac{r_2 \cdot [M_2]}{r_2 \cdot [M_2] + [M_1]} \right)^{n-1} \cdot \left(\frac{[M_1]}{r_2 \cdot [M_2] + [M_1]} \right) \quad (12)$$

mit:

w_i = Sequenzlängenverteilung des Monomers M_i

n = Anzahl der Monomereinheiten in der Sequenz.

Um das Polymerisationsverhalten einzelner Monomere miteinander vergleichen zu können, haben *Alfrey* und *Price* versucht eine quantitative Beschreibung eines jeden Monomers unabhängig vom Comonomer zu finden [Alfrey und Price, 1947]. Sie entwickelten ein Q-e-Schema, das zwei charakteristische Größen eines jeden Monomers beschreibt. Q ist dabei ein Maß für die Resonanzstabilität des bei der Polymerisation entstehenden Radikals und e ein Maß für die Polarität des Monomers

bzw. dessen Radikals. Dabei ergeben sich folgende Zusammenhänge zu den Copolymerisationsparametern:

$$Q_2 = \frac{Q_1}{r_1} \cdot \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \quad (13)$$

$$e_2 = e_1 \pm \sqrt{\ln(r_1 \cdot r_2)} \quad . \quad (14)$$

mit:

Q = Resonanzstabilität des entstehenden Radikals

e = Polarität des Monomers bzw. dessen Radikals

Die Q- und e-Werte einzelner Monomere können dabei nach den Gleichungen 13 und 14 berechnet werden, wenn die Q- und e-Werte des verwendeten Comonomers bekannt sind. Als Bezugsmonomer für das Q-e-Schema wurde Styrol gewählt, dem willkürlich die Werte $Q = 1$ und $e = -0.8$ zugeordnet wurden. Mit Hilfe des Q-e-Schemas ist es möglich den Verlauf von Copolymerisationen abzuschätzen, auch wenn dies nicht immer zu befriedigenden Ergebnissen führt, da z. B. sterische Effekte im Schema nicht berücksichtigt werden.

5.2 Charakterisierung der Polymere

Zur Charakterisierung eines Polymers werden dessen Zusammensetzung und Struktur bestimmt. Eine weiterführende Charakterisierung erfolgt über die Ermittlung bestimmter Polymereigenschaften.

Die NMR-Spektroskopie dient zur Strukturaufklärung und zur Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung von Copolymeren, zu der auch die Elementaranalyse herangezogen werden kann. Zur Ermittlung weiterer Polymereigenschaften kann die Messung der Molmasse (\bar{M}_w), der Glasübergangstemperatur (T_g), des Drehwertes (α) und der Viskosität (η) genutzt werden. Die verschiedenen Methoden sollen im Folgenden kurz dargestellt werden.

5.2.1 NMR-Spektroskopie

Die ^1H -NMR-Spektroskopie ermöglicht es die Zusammensetzung eines Copolymers quantitativ zu bestimmen. Hierzu werden die Peakflächen der charakteristischen Signale der einzelnen Monomere im Spektrum verglichen. Dies gestaltet sich, insbesondere bei Wasserstoffatomen in der Hauptkette, oftmals als schwierig, da diese Atome in ihrer inter- und intramolekularen Bewegung eingeschränkt sind und es daher zu einer Linienverbreiterung und Überlappung im Spektrum kommen kann. Die Linienverbreiterung ist bei Wasseratomen in den Seitenketten deutlich geringer. Neben den Spin-Spin-Kopplungen über die Bindungen sind im ^1H -NMR-Spektrum des Weiteren konstitutionelle und konfigurative Unterschiede zu erkennen. Durch die Betrachtung von Diaden, Triaden etc. können Rückschlüsse auf die relativen Konfigurationen (isotaktisch, syndiotaktisch oder heterotaktisch) gezogen werden [Hesse et al., 1995].

Die Linienverbreiterungen im ^{13}C -NMR-Spektrum sind im Allgemeinen nicht sehr stark, so dass in einigen Fällen (z. B. bei kleiner Molmasse) Endgruppenanalysen durchgeführt und somit Polymerisationsgrade und die Art des Kettenabbruchs ermittelt werden können.

5.2.2 Elementaranalyse

Mit der Elementaranalyse wird die Zusammensetzung von Copolymeren bestimmt. Es handelt sich um eine destruktive Methode, bei der besonders auf die Reinheit der Polymere geachtet werden muss. Das heißt, dass zwischen eventuell noch vorhandenen Monomerresten, Lösungsmittelmolekülen oder anderen Verunreinigungen (z. B. Schliff fett) und den Polymeren nicht unterschieden werden kann. Für Copolymere, die nur C, H und O enthalten, handelt es sich bei der Ermittlung der Zusammensetzung um eine reine Massenbilanzierung. Die Qualität der Ergebnisse hängt von den Massenanteilen des betrachteten Elements ab, das von beiden Monomeren eingebracht wird. Je größer die Differenz, desto genauer das Ergebnis. Bei stickstoffhaltigen Copolymeren kann die Zusammensetzung leichter über das C/N-Verhältnis bestimmt werden. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass bei hydroskopischen Verbindungen die Zusammensetzung noch genauer bestimmt werden kann, da die Wassermoleküle in der Berechnung keine Rolle spielen.

5.2.3 Molekulargewichtsbestimmung (\overline{M}_w)

Die Molekulargewichtsbestimmung erfolgt standardmäßig nach der Ausschlusschromatografie, die auch als Gelpermeationschromatografie (GPC) oder Size Exclusion Chromatography (SEC) bezeichnet wird. Bei dieser Methode ist es möglich die Molekulargewichtsverteilung durch eine Fraktionierung des Polymerisates zu bestimmen. Die Trennung erfolgt dabei über eine Säule, die ein poröses Trägermaterial (stationäre Phase) mit einer definierten Porengröße enthält.

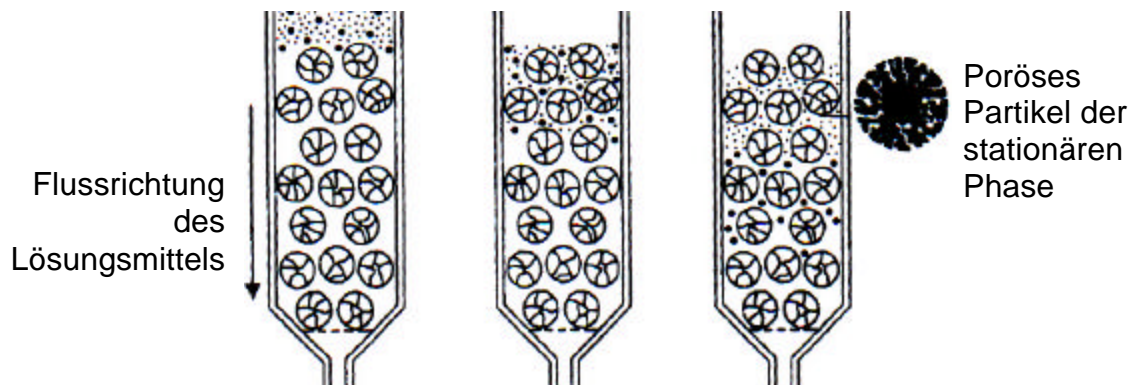


Abb. 23: Schematische Darstellung der Trennung unterschiedlich großer Makromoleküle an makroporösen Harzen durch Gelpermeationschromatografie (GPC) [Tieke, 1997]

Wird eine Polymerlösung (mobile Phase) auf die Säule aufgetragen, so erfolgt die Trennung der Makromoleküle nach ihrem hydrodynamischen Volumen [Braun et al., 1999]. Dabei steht kleineren Molekülen ein größeres Porenvolumen zur Verfügung als größeren, da sie tiefer in die Poren eindringen können. Nach der Trennung auf der Säule werden also zunächst die größeren Makromoleküle und erst dann die kleineren eluiert, so dass sich auf diese Weise eine Verteilung nach der Molekülgröße ergibt (Abb. 23).

Die GPC ist keine Absolutmethode und setzt daher eine Kalibrierung mit Polymeren enger Molekulargewichtsverteilung (Polydispersität ~ 1) voraus [Tieke, 1997], es sei denn, sie wird mit einer Absolutmethode kombiniert. Als besonders geeignet hat sich die Kombination der GPC mit der statischen Lichtstreuung erwiesen (z. B. MALLS: Multi Angle Laser Light Scattering). Diese Kombination ermöglicht die absolute Molmassenbestimmung im Durchfluss. Das Prinzip der Lichtstreuung beruht dabei auf dem *Tyndall*-Effekt, der die seitliche Abstrahlung monochromatischen Lichts an einem Teilchen beschreibt. In der Praxis wird dazu das gestreute Licht des reinen

Lösungsmittels und der Polymerlösung bei verschiedenen Winkeln gemessen. Die absolute Streuintensität der gelösten Substanz wird als Exzeß-Rayleigh-Verhältnis R_Θ bezeichnet:

$$R_\Theta = A_\Theta \cdot \frac{(I_\Theta - I_{\Theta,LM})}{I_0} \quad (15)$$

mit:

R_Θ = Exzeß-Rayleigh-Verhältnis

A_Θ = Kalibrierkonstante

I_Θ = Streuintensität der Lösung

$I_{\Theta,LM}$ = Streuintensität des reinen Lösungsmittels

I_0 = Intensität des Primärlichts

Θ = Streuwinkel.

Sind die Makromoleküle klein genug, d. h. ihr Durchmesser d ist kleiner als $\lambda/20$, so ist R_Θ winkelnunabhängig und es wird von punktförmigen Streuzentren ausgegangen (isotope Streuung). Wird der Durchmesser der Makromoleküle größer als $\lambda/20$, liegen die Streuzentren innerhalb eines Makromoleküls weiter auseinander und es kommt zu Gangunterschieden innerhalb der Streustrahlung, die zu intramolekularen, destruktiven Interferenzen führen (*Debye-Streuung*). Je größer der Winkel ist, desto größer ist die Schwächung des Streulichts. Der Zusammenhang zwischen dem Exzeß-Rayleigh-Verhältnis und charakteristischen makromolekularen Größen stellt der Virialansatz (Gl. 16) dar, der auch als Debye-Zimm-Gleichung bezeichnet wird:

$$\frac{k \cdot c}{R_\Theta} = \frac{1}{\overline{M}_w \cdot P_{\Theta Z}} + 2 \cdot A_2 \cdot c + 3 \cdot A_3 \cdot c^2 + \dots \quad (16)$$

Für das vertikal polarisiert einstrahlende Primärlicht der Wellenlänge λ_0 ist die Konstante k gegeben durch:

$$k = \frac{4 \cdot \left(\pi \cdot n_0 \cdot \frac{dn}{dc} \right)^2}{N_A \cdot \lambda_0^4} \quad (17)$$

mit:

c = Massenkonzentration des gelösten Stoffes in g/ml

\overline{M}_w = gewichtsmittleres Molekulargewicht in g/mol

$P_{\Theta Z}$ = Partikelstreuungsfunktion (Streufaktor)

A_2, A_3 = 2. und 3. Virialkoeffizient

n_0 = Brechungsindex des Lösungsmittels bei λ_0

dn/dc = Brechungssinkrement bei λ_0

λ_0 = Wellenlänge des Primärlichts in nm

N_A = Avogadrokonstante ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Debye entwickelte den Zusammenhang zwischen der Streufunktion und dem mittleren quadratischen Radius $\langle r_G^2 \rangle$ des streuenden Objektes:

$$P_{\Theta Z} = 1 - \frac{4}{3} \cdot \langle r_G^2 \rangle_z^{1/2} \cdot \left(\frac{2\pi}{\lambda_0} \right)^2 \cdot \sin^2\left(\frac{\Theta}{2}\right) \cdot \frac{1}{c} \quad (18)$$

mit:

$$\langle r_G^2 \rangle_z^{1/2} = z\text{-Mittelwert des mittleren Trägheitsradius}$$

Unter der Voraussetzung, dass nach dem zweiten Virialkoeffizienten abgebrochen werden kann, hat *Zimm* zur korrekten Ermittlung der Molekulargewichte von Makromolekülen ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem zwei Extrapolationen in einem Diagramm zusammengefasst werden [Zimm, 1948]: durch winkelabhängige Messung verschieden konzentrierter Polymerlösungen, Auftragen von $(k \cdot c/R_\Theta)$ gegen $(\sin^2(\Theta/2) + \text{const.} \cdot c)$ und Extrapolation auf $\Theta = 0$ bei konstanter Konzentration und umgekehrt bei konstantem Winkel auf $c = 0$ wird das sogenannte Zimm-Diagramm erhalten. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts ergibt sich aus dem reziproken Wert des Ordinatenabschnitts. Der zweite Virialkoeffizient, der ein Maß für die thermodynamische Güte des Lösungsmittels darstellt, lässt sich aus der Steigung der Ausgleichsgeraden für den Winkel $\Theta = 0$ bestimmen.

Bei GPC-MALLS-Messungen kann jedoch keine Extrapolation auf $c = 0$ durchgeführt werden, weil in jeder eluierten Fraktion eine endliche Massenkonzentration enthalten ist. Die Auswertung wird daher über *Debye*-Diagramme durchgeführt (es wird $(k \cdot c/R_\Theta)$ gegen $(\sin^2(\Theta/2))$ aufgetragen) und nur eine Extrapolation auf $\Theta = 0$ unter der Annahme durchgeführt, dass bei injizierten verdünnten Polymerkonzentrationen der Konzentrationseinfluss einer „Fraktion“ vernachlässigt werden kann ($c \approx 0$). Durch

Extrapolation auf $\Theta = 0$ wird aus der Steigung $\langle r_G^2 \rangle_z^{1/2}$ und aus dem Achsenabschnitt $1/\overline{M}_w$ ermittelt.

5.2.4 Glasübergangstemperatur (T_g)

Polymere Stoffe unterscheiden sich in ihrem thermischen Verhalten wesentlich von niedermolekularen Verbindungen. Sie besitzen keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern schmelzen innerhalb eines großen Temperaturbereiches. Amorphe Polymere schmelzen überhaupt nicht, sondern erweichen nur innerhalb eines großen Temperaturbereiches. Der Glasübergang ist dabei sowohl für teilkristalline als auch für amorphe Polymere eine charakteristische thermische Umwandlung. Unterhalb einer bestimmten Temperatur, der Glasübergangstemperatur T_g , ist die Makro-Brownsche-Bewegung vollständig eingefroren, während die Mikro-Brownsche-Bewegung der Makromoleküle noch vollständig vorhanden sein kann. Dieser Zustand wird auch als Glaszustand bezeichnet. Wird das Makromolekül über diese Temperatur erwärmt, so erlangen einzelne Segmente im Makromolekül eine gewisse Beweglichkeit (Mikro-Brownsche-Bewegung) und das Polymer wird weich und kautschuk-elastisch [Braun et al., 1999]. Beim Erreichen der Glasübergangstemperatur ändern sich einige physikalische Eigenschaften des Polymers sprunghaft, z. B. der Brechungsindex, die Wärmekapazität, der Ausdehnungskoeffizient oder das spezifische Volumen. Diese physikalischen Änderungen können in der Praxis zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur herangezogen werden.

Die Thermoanalyse ist die dabei gebräuchlichste Methode. Es wird die Temperaturänderung eines Stoffes bei bekannter Wärmemengenzufuhr gemessen; die Messgröße ist also die spezifische Wärmekapazität c_p . In der Praxis werden zwei Arten der Thermoanalyse unterschieden. Es gibt zum einen die Differential-Thermoalyse (DTA), bei der eine Probe und eine Vergleichsprobe mit konstanter Geschwindigkeit aufgeheizt werden, wobei die entstehende Temperaturdifferenz der spezifischen Wärmekapazität der Probe proportional ist. Zum anderen die Abtast- oder Differential-Scanning-Calorimetrie (DSC), bei der einer Probe und einer Referenzprobe Wärme mit einer konstanten Geschwindigkeit zugeführt wird. Kommt es zu einer Temperaturdifferenz zwischen den Proben, wird diese durch Zuführung von zusätzlicher Wärme kompensiert. Die zusätzlich zugeführte Wärme ist dann proportional der spezifischen Wärmekapazität der Probe. In der vorliegenden Arbeit wurden die Glastemperaturen ausschließlich nach der DSC-Methode bestimmt.

Die Glasübergangstemperatur T_g wird durch mehrere Faktoren beeinflusst, die im Folgenden kurz dargestellt sind [Tieke, 1997]:

- Substituenteneffekte: Voluminöse und polare Substituenten erhöhen die T_g , da sie die Rotation um die Hauptkette verhindern. Flexible Substituenten begünstigen hingegen die Rotation um die Hauptkette und verringern damit die T_g .
- Eine Vernetzung innerhalb des Makromoleküls erhöht die T_g .
- Verzweigungen innerhalb des Makromoleküls senken die T_g , da sich die Moleküle nicht mehr so dicht aneinander lagern können.
- Kettenbeweglichkeit innerhalb der Hauptkette: Bewegliche Kettensegmente, z. B. aliphatische Gruppen, senken die T_g , während starre Segmente, z. B. aromatische Gruppen, sie erhöhen.
- Niedrige Molmassen erhöhen die Kettenbeweglichkeit und senken damit die T_g .
- Weichmacher: Der Zusatz von Weichmachern senkt die T_g .

5.2.5 Optischer Drehwert (α)

Die Messung des optischen Drehwerts dient zur Charakterisierung reiner, optisch aktiver, niedermolekularer Substanzen, die die Fähigkeit besitzen die Schwingungsebene von polarisiertem Licht zu drehen. Ist der spezifische optische Drehwert einer Verbindung bekannt, ist es möglich aufgrund der Proportionalität zwischen dem optischen Drehwert α und der Konzentration c eine quantitative Bestimmung der Substanz vorzunehmen. Der spezifische optische Drehwert ergibt sich zu:

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{c \cdot d} \quad (19)$$

mit:

- $[\alpha]_{\lambda}^T$ = spezifische optische Drehung in $\text{deg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dag}^{-1}$
- α = gemessener Drehwert in Grad
- c = Konzentration in g/ml
- d = Schichtdicke in dm.

Sinnvoller ist die Bestimmung des molaren Drehwerts, da ein Vergleich verschiedener Substanzen einfacher ist:

$$[\Phi]_{\lambda}^T = \frac{[\alpha]_{\lambda}^T \cdot M}{100} \quad (20)$$

mit:

$[\Phi]_{\lambda}^T$ = molare Drehung in $\text{deg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1}$

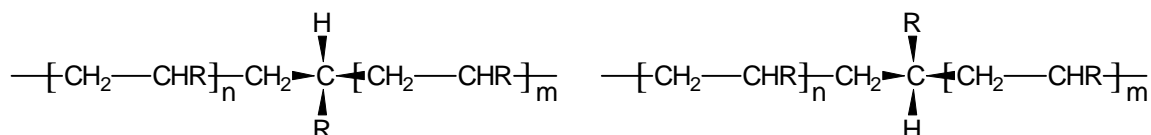
M = Molmasse in g/mol.

Die spezifische Drehung ist abhängig von der Temperatur, der Wellenlänge des Lichtes, dem verwendeten Lösungsmittel sowie der Konzentration der zu untersuchenden Substanz. Diese Parameter müssen daher bei der Angabe des spezifischen Drehwerts als Indizes mit genannt werden.

Messungen des Drehwerts in Abhängigkeit von der Wellenlänge werden zur Bestimmung der absoluten Konfiguration chiraler Moleküle genutzt. Diese Technik ist unter dem Namen *optische Rotationsdispersion* bekannt [Snatzke, 1979]. Die Auftragung der spezifischen Drehung gegen die Wellenlänge wird ORD-Kurve genannt. Sie ist von der Konfiguration des Moleküls und von seinem Absorptionsspektrum abhängig. In vielen Fällen ist es möglich die Konfiguration eines Moleküls mit Hilfe der ORD-Kurve zu ermitteln, indem sie mit den Kurven ähnlicher Moleküle bekannter Konfigurationen verglichen wird.

Neben der Konfigurationsbestimmung spielt die Messung der optischen Aktivität eine wichtige Rolle, da immer mehr optisch aktive Polymere als chirale Reagenzien in der stereoselektiven Synthese oder als optisch aktives Trennmateriale in der Chromatografie Verwendung finden.

Bei der Polymerisation von substituierten Monomeren mit olefinischen Doppelbindungen entstehen im Polymer Struktureinheiten mit –CHR-Tetraedern, die asymmetrische Kohlenstoffatome in den Monomereinheiten aufweisen. Diese können in zwei unterschiedlichen Konfigurationen auftreten:



Trotz dieser unterschiedlichen Konfigurationen an den Kohlenstoffatomen lässt sich in der Regel keine optische Aktivität nachweisen, da sich die beiden Seitenketten m

und n nicht genügend unterscheiden. Es handelt sich dabei um eine sogenannte Pseudoasymmetrie.

Das Polymer kann aber trotzdem optisch aktiv sein, wenn sich in der Hauptkette zusätzliche Gruppen, wie z. B. Phenylringe, Doppelbindungen oder Heteroatome befinden oder wenn sich chirale Seitengruppen in den Monomeren (z. B. Saccharide) befinden.

5.2.6 Viskosimetrie (η)

Eine wichtige Eigenschaft von Polymeren ist ihre Fähigkeit mit zunehmender Konzentration die Viskosität ihres Lösungsmittels zu erhöhen. Nach *Einstein* gilt für die relative Viskosität unsolvatisierter, kompakter Kugeln in Lösung:

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta_{\text{Lsg.}}}{\eta_0} = 2,5\varphi + 1 \quad (21)$$

mit:

- φ = Volumen gelöster Teilchen / Volumen der Lösung = V / V_L
- η_{rel} = relative Viskosität
- $\eta_{\text{Lsg.}}$ = Viskosität der Lösung
- η_0 = Viskosität des Lösungsmittels.

Gleichung (21) gilt jedoch nur für kompakte Kugeln. Da es sich bei den solvatisierten Polymerknäueln aber wahrscheinlich nicht um kugelförmige sondern um ellipsoide Strukturen handelt, muss, um das *Einsteinsche Gesetz* anwenden zu können, das Verhalten von äquivalenten Kugeln beschrieben werden, die in ihrer viskositätserhöhenden Wirkung den tatsächlich vorliegenden Knäueln gleichkommen [Elias, 1990, Vollmert, 1988].

$$\varphi = \frac{(m / \rho_{\text{äqui}[\eta]})}{V_L} = \frac{c}{\rho_{\text{äqui}[\eta]}} \quad (22)$$

mit:

m = Masse der Polymerfäden

c = Konzentration der Polymerlösung

$\rho_{\text{äqui}}[\eta]$ = Dichte des lösungsmittelfreien Polymerknäuels.

Durch Einsetzen von Gleichung (22) in Gleichung (21) wird das *Einsteinsche Gesetz* der folgenden Art erhalten:

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{2,5}{\rho_{\text{äqui}}[\eta]} \cdot c + 1 \quad (23a)$$

bzw.

$$\eta_{\text{rel}} - 1 = \frac{2,5}{\rho_{\text{äqui}}[\eta]} \cdot c . \quad (23b)$$

Nach Einführung der spezifischen Viskosität ($\eta_{\text{spez}} = \eta_{\text{rel}} - 1$) gilt dann:

$$\eta_{\text{spez}} = \eta_{\text{rel}} - 1 = \frac{2,5}{\rho_{\text{äqui}}[\eta]} \cdot c . \quad (24)$$

Der Quotient η_{spez} / c wird auch als reduzierte Viskosität bezeichnet:

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{spez}}}{c} = \frac{2,5}{\rho_{\text{äqui}}[\eta]} . \quad (25)$$

Die Gleichung gilt nur in Lösungen, in denen die gelösten Polymerteilchen keine Wechselwirkungen untereinander ausüben, d. h. nur bei sehr verdünnten Polymerlösungen. Um die Viskositäten einer ideal verdünnten Lösung ($c = 0$) zu erhalten werden die experimentell erhaltenen η_{spez} / c -Werte gegen die Konzentration c aufgetragen und auf $c = 0$ extrapoliert. Bei Lösungen von Polymeren mit sehr hohen Molmassen ($\overline{M}_w > 10^6$) kann die Viskosität auch merklich von der Scherkraft ($\dot{\gamma} = dv / dz$) abhängen, so dass auch diese auf $\dot{\gamma} = 0$ extrapoliert werden muss. Der so ermittelte Grenzwert $[\eta]$ wird als intrinsische Viskosität, Grenzviskosität, Grenzviskositätszahl oder *Staudinger-Index* bezeichnet:

$$[\eta] = \frac{\eta_{\text{spez}}}{c} = \frac{2,5}{\rho_{\text{äqui}}[\eta]} \quad (26)$$

$c, \gamma \rightarrow 0$

mit:

$$\rho_{\text{äqui}} = \frac{m}{V} = \frac{M}{4/3 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot N_A} \quad (27)$$

für ein kugelförmig gedachtes Teilchen.

- r = Radius des Teilchens
- N_A = Avogadro-Zahl
- M = Molekulargewicht des Polymers
- V = Volumen

Bei stark verdünnten Polymerlösungen haben sich zur Extrapolation von η_{spez} / c auf $c = 0$ verschiedene Potenzreihen bewährt, die nach dem zweiten Glied abgebrochen werden können, z. B. die Methoden von *Huggins* (Gl. 28) bzw. die Methode nach *Schulz* und *Blaschke* (Gl. 29) [Elias, 1990, Vollmert 1988]:

$$\text{Huggins:} \quad \frac{\eta_{\text{spez}}}{c} = [\eta] + k_H \cdot [\eta]^2 \cdot c \quad (28)$$

$$\text{Schulz / Blaschke:} \quad \frac{\eta_{\text{spez}}}{c} = [\eta] + k_{SB} \cdot [\eta] \cdot \eta_{\text{spez}} \quad (29)$$

Die Konstanten k_H und k_{SB} können aus der Steigung der Geraden ermittelt werden. Sie sind ein Maß für die thermodynamische Güte des Lösungsmittels.

Das Verhalten von Polyelektrolyten in Wasser ist hingegen völlig unterschiedlich. Ohne Zusatz eines Fremdsalzes sinkt die Viskosität der Polymerlösung beim Verdünnen zunächst ab, steigt bei weiterer Verdünnung allerdings wieder an. Dies ist auf die zunehmende Dissoziation des Elektrolyten zurückzuführen. Mit zunehmender Dissoziation bleiben im Makromolekül gleiche Ladungen zurück, die zu einer Aufweitung des Polymerknäuels und damit zu einer steigenden Viskosität führen. Die lineare Extrapolation auf $c = 0$ zur Bestimmung des *Staudinger*-Indices würde also zu falschen Ergebnissen führen. Diese Abstoßungseffekte können allerdings durch eine

Fremdsalzzugabe kompensiert werden, so dass eine lineare Konzentrationsabhängigkeit wie bei Nichtelektrolyten gefunden wird.

5.2.7 *Mark-Houwink-Beziehung*

Nach Gleichung (26) ist der *Staudinger-Index* $[\eta]$ durch das Verhältnis des hydrodynamischen Volumens der Polymerteilchen zu deren Molmasse gegeben. Einen semiempirischen Zusammenhang zwischen der Grenzviskosität $[\eta]$ und der Molmasse $[M]$ fanden *Mark, Houwink* und *Kuhn* [Elias, 1990, Vollmert, 1988]:

$$\eta = K \cdot M^{\alpha} \quad (30)$$

bzw.

$$\log[\eta] = \log[K] + \alpha \cdot \log[M] \quad (31)$$

mit:

- η = Grenzviskosität
- M = Molmasse
- K = Viskositätskonstante
- α = *Mark-Houwink-Exponent*

Zwischen der Grenzviskosität und der Molmasse ergibt sich nach Gleichung (31) durch doppeltlogarithmische Auftragung ein linearer Zusammenhang. Aus dem Ordinatenabschnitt der Auftragung kann die Viskositätskonstante K ermittelt werden, die ein Maß für die Viskositätserhöhung ist. Diese wird durch das Polymer-Lösungsmittel-System bei einer festgelegten Temperatur und einem definierten Molekulargewicht hervorgerufen. Aus der Steigung ergibt sich der Exponent α , der ein Maß für die Polymer-Lösungsmittelwechselwirkung bzw. für die Gestalt des Polymers in Lösung (Makrokonformation) darstellt. In Tabelle 4 sind die möglichen *Mark-Houwink-Exponenten* α angegeben, die je nach Molekülform Werte zwischen 0 und 2 annehmen können.

Tabelle 4: Zusammenhänge zwischen Molekülform und *Mark-Houwink*-Exponent α

Struktur des Polymers in Lösung	<i>Mark-Houwink</i>-Exponent α
kompakte Kugel	0
vernetztes Knäuel	< 0,5
ideales Knäuel	0,5
teilweise gestrecktes Knäuel	0,5 – 1,0
gestrecktes Knäuel	> 1,0
starres Stäbchen	2,0

6 Ergebnisse und Diskussion der Polymerisationen

Die Synthese der Homo- und Copolymere erfolgte durch radikalische Polymerisation in wässrigen Lösungen bei Temperaturen von 40°C und 60°C. Je nach Temperatur wurde als Initiator entweder ein Redoxsystem ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 40°C) oder nur ein Persulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 60°C) verwendet. Der Abbruch der Polymerisation erfolgte durch Eintauchen der Polymerisationslösung in ein Eisbad und Begasung der Reaktionslösung mit Luft. Die Abtrennung nicht reagierten Monomers und niedermolekularer Bestandteile erfolgte durch mehrtägige Dialyse (3.500 Dalton) der Reaktionslösung gegen destilliertes Wasser. Die verbleibende Polymerlösung wurde anschließend zur Gewinnung der Polymere gefriergetrocknet.

6.1 Radikalische Homopolymerisation

Für die beiden synthetisierten Monomere NMAAS (**8**) und IEMAS (**9**) wurde zunächst das Homopolymerisationsverhalten untersucht. Dieses sollte für die beiden Monomere unterschiedlich sein, da sich die reaktive Doppelbindung in den Monomeren unterschiedlich weit vom sterisch anspruchsvollen Saccharidrest entfernt befindet. Zum anderen wurden die Lösungsstrukturen der gewonnen Polymeren über die Mark-Houwink-Beziehung ermittelt.

Die Polymerisationen wurden mit 0,5 g Saccharidmonomer in 5 ml Wasser bei 60°C durchgeführt. Für die Synthese von Polymeren unterschiedlicher Molmasse wurden Natriumperoxodisulfat in Konzentrationen von 0,5 mol% bis 4,0 mol% als Radikalstarter verwendet. Die Aufreinigung der Produkte erfolgte durch Dialyse mit Dialyseschläuchen (3.500 Dalton) gegen Wasser und anschließender Gefriertrocknung der Polymere.

6.1.1 NMAAS-Homopolymere

Zur Bestimmung der Mark-Houwink-Beziehung der NMAAS-Homopolymere wurden vier Homopolymere unterschiedlicher Molmasse synthetisiert. Von diesen Polymeren wurden anschließend neben den gewichtsmittleren Molmassen \bar{M}_w die Grenzviskositäten bzw. die Staudinger-Indices η bestimmt. Die Ergebnisse der Polymerisationen sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tab. 5: Ergebnisse der Homopolymerisation von NMAAS (**8**)

Polymer	Initiator- menge	Ausbeute [g (%)]	Molmasse \bar{M}_w [g/mol]	Polymerisa- tionsgrad \bar{P}_w	Grenzviskosität η [ml/g]
P 2	1 mol%	0,59 ^{e)} (39,0)	61.400	150	30,51
P 10 ^{a)}	1 mol%	---	---	---	---
P 11 ^{b)}	1 mol%	0,25 (50,0)	194.000	474	44,83
P 12 ^{c)}	2 mol%	0,23 (46,0)	349.000	853	51,29
P 13 ^{d)}	2 mol%	0,19 (38,0)	96.400	236	39,92

^{a)} Die Reaktion wurde bei 20°C mit Na₂S₂O₈ / Na₂S₂O₅ als Radikalstarter durchgeführt.

^{b)} Die Reaktion wurde bei 40°C mit Na₂S₂O₈ / Na₂S₂O₅ als Radikalstarter durchgeführt und nach 24 h abgebrochen.

^{c)} Die Reaktion wurde bei 40°C mit Na₂S₂O₈ / Na₂S₂O₅ als Radikalstarter durchgeführt und nach 48 h abgebrochen.

^{d)} Die Reaktion wurde bei 40°C mit Na₂S₂O₈ / Na₂S₂O₅ als Radikalstarter durchgeführt und nach 6 h abgebrochen.

^{e)} Die Reaktion wurde mit 1,5 g (3,66 mmol) NMAAS in 15 ml dest. H₂O bei 60°C mit Na₂S₂O₈ als Radikalstarter durchgeführt.

Die Ergebnisse der Homopolymerisationen von NMAAS (**8**) zeigen, dass NMAAS nur schlecht homopolymerisiert. So wurden unter verschiedensten Reaktionsbedingungen höchstens Ausbeuten von 50 % erzielt. Bei zu niedrigen Reaktionstemperaturen (**P 10**, 20°C) konnte überhaupt kein Polymer nachgewiesen werden. Zum anderen ist zu erkennen, dass die Molmassen der synthetisierten Polymere mit Werten zwischen 60.000 g/mol (**P 2**) und 350.000 g/mol (**P 12**) sehr niedrig liegen. Es ist aufgrund dieser Ergebnisse von einer starken sterischen Behinderung während der Polymerisation auszugehen. Die sterische Behinderung kann auf die räumlich sehr enge Lage der reagierenden Doppelbindung zum voluminösen und starren Saccharidrest zurückgeführt werden. Ergebnisse der Dissertation von *Hollmann* deuten darauf hin, dass der Saccharose-Baustein relativ starr und Kompakt an der Polymerhauptkette angeordnet ist [2001].

Weiter ist in Tab. 5 zu erkennen, dass mit sinkender Reaktionstemperatur die Molmassen der Polymere steigen, da es während der Polymerisation zu weniger Übertragungs- und Abbruchsreaktionen kommt. Eine Variation der Reaktionszeit hat ebenfalls einen deutlichen Einfluss auf die Molmassen. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Homopolymerisation sehr

langsam ist. Der Literatur entsprechend nimmt die Grenzviskosität mit steigenden Molmassen zu. Die unterschiedlichen Molmassen der Polymere **P 11** bis **P 13** sind auf unterschiedlich lange Reaktionszeiten zurückzuführen. So wurde die Polymerisation von **P 12** nach 48 Stunden abgebrochen, während die Polymerisation von **P 13** bereits nach sechs Stunden beendet wurde.

Die Betrachtung der reduzierten Viskositäten der Homopolymere zeigt in wässrigen Lösungen eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration (Abb. 24), die mit steigender Konzentration zunehmen. Bei Polyelektrolyten müsste mit abnehmender Polymerkonzentration zunächst ebenfalls ein Abnehmen der Viskosität beobachtet werden, die bei weiterer Konzentrationsabnahme nicht linear wieder ansteigen sollte, da die Polymerknäuel durch die gleichsinnige Ladung eine Aufweitung erfahren, die in ihrer Stärke vom Dissoziationsgrad abhängig ist. Die geladenen Sulfatgruppen aus dem Peroxodisulfat, die die Polymerisation auslösen, scheinen also trotz der kleinen Molmassen keine Elektrolyteigenschaft in den Homopolymeren zu erzeugen.

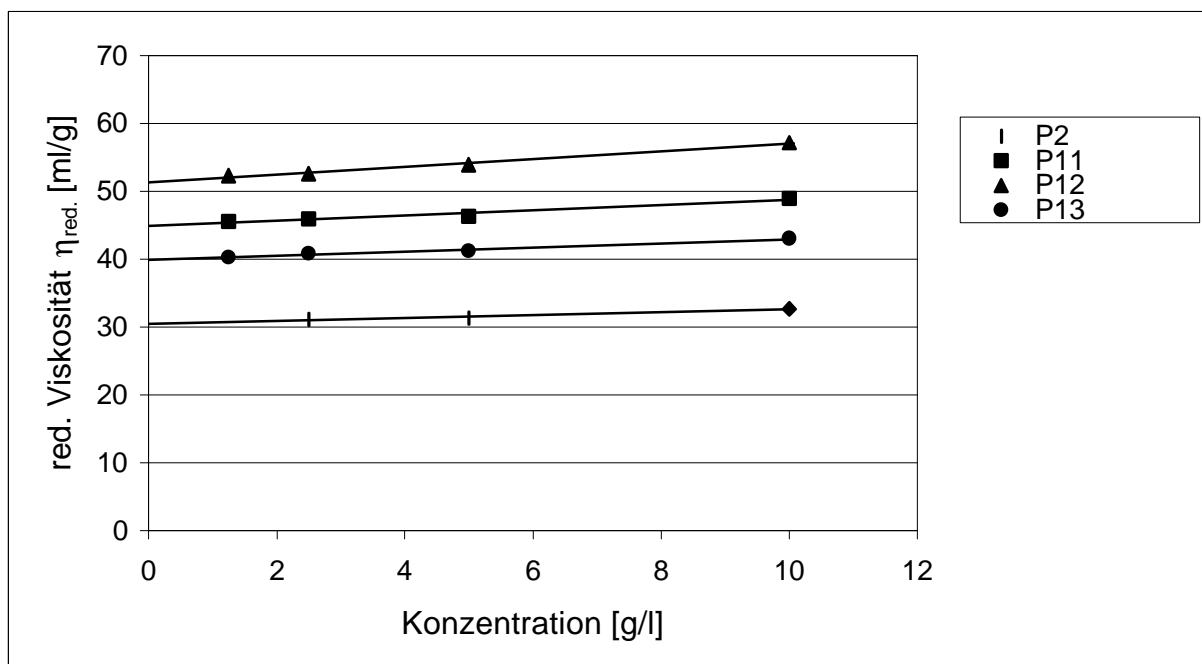


Abb. 24: Konzentrationsabhängigkeit der reduzierten Viskosität für die NMAAS-Homopolymere in wässrigen Lösungen bei 25°C

Die nach Extrapolation auf die Konzentration 0 g/l bestimmten Grenzviskositäten bzw. *Staudinger*-Indices η werden doppellogarithmisch gegen die gewichtsmittleren Molmassen \overline{M}_w aufgetragen und so die *Mark-Houwink*-Beziehung für die NMAAS-Homopolymere erhalten (Abb. 25). Die *Mark-Houwink*-Beziehung ermöglicht eine

Aussage über die Lösungsstruktur der Polymere. Der *Mark-Houwink*-Koeffizient ergibt sich für die NMAAS-Homopolymere nach linearer Regression zu $\alpha = 0.28$.

Die $[\eta]$ - \overline{M}_w -Beziehung für die NMAAS-Homopolymere lautet:

$$[\eta] = 1,53 \cdot \overline{M}_w^{0,28}.$$

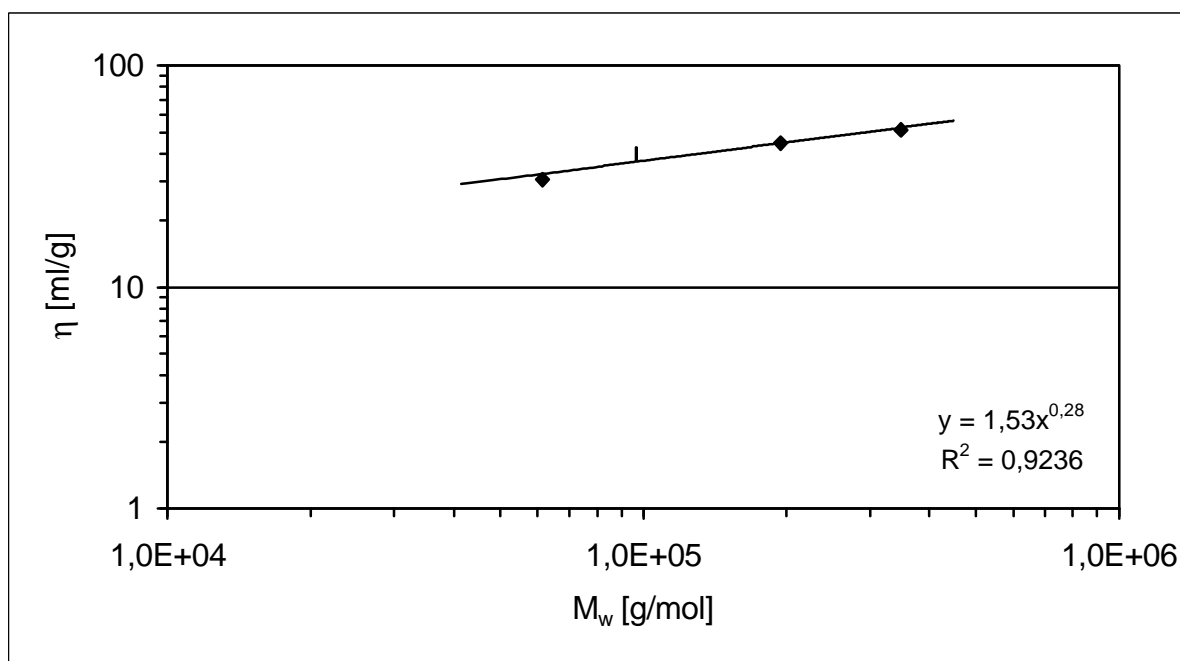


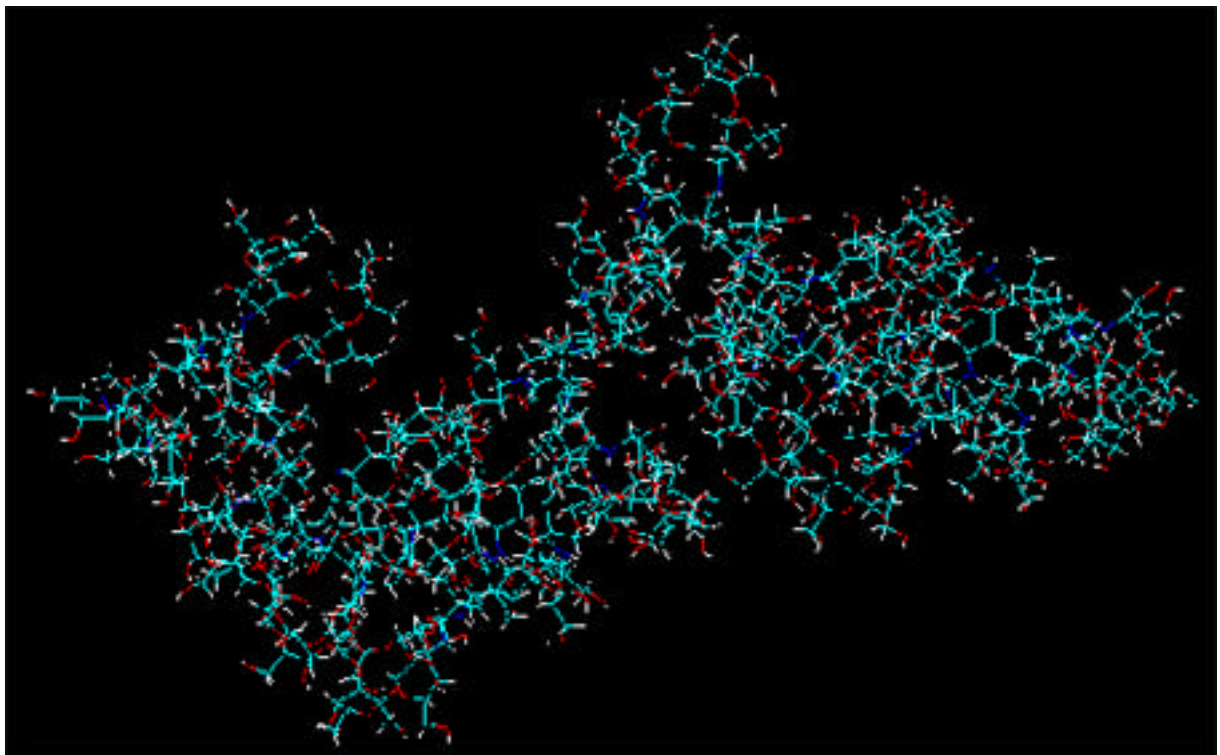
Abb. 25: *Mark-Houwink*-Beziehung für NMAAS-Homopolymere

Für die Lösungsstruktur der NMAAS-Homopolymere kann damit auf ein dichtes, vernetztes Knäuel geschlossen werden. Die Vernetzung des Knäuels ist vermutlich auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen bzw. zwischen den Hydroxylgruppen und den Carbonylgruppen der Methacrylgruppe zurückzuführen. Möglicherweise spielen aber auch doppelt acrylierte Aminosaccharosen eine Rolle, die dann als Quervernetzer fungieren würden. Das Problem wurde bereits in Kap. 4.1 bei der Synthese der NMAAS beschrieben. Es kommt damit zu einer verstärkten Abschirmung des wachsenden Radikals an der Polymerhauptkette mit zunehmender Kettenlänge durch eine größere Anzahl von Wasserstoffbrückenbindungen. Diese sehr kompakte Struktur der Polymere begründet die schlechte Homopolymerisierbarkeit der NMAAS.

Im Vergleich zu den Ergebnissen von *Klein et al.* erscheint der gefundene *Mark-Houwink*-Exponent sehr niedrig [1990]. So wurden von *Kowalczyk* für

Polyvinylmethacrylate mit verschiedenen Saccharidresten *Mark-Houwink*-Koeffizienten um 0,65 gefunden [1990]. Bei Saccharidbausteinen, die in der Polymerhauptkette eingebaut sind, ergeben sich noch weit höhere Koeffizienten. *Glümer* ermittelte für acetyl- bzw. benzylgeschützte Lacer-Polymere *Mark-Houwink*-Exponenten bis zu Werten von 2,0 [2000], was auf Polymerstrukturen in Form von starren Stäbchen hindeutet.

Eine energetische Berechnung der Polymerstruktur im Vakuum mit „HyperChem 6.0“ belegt die Annahme, dass es sich bei NMAAS-Homopolymeren um sehr kompakte Knäuel handelt (Abb. 26). Die Abbildung verdeutlicht ebenfalls, dass mit zunehmender Kettenlänge der Einbau weiterer Monomerbausteine in das Polymer erschwert wird, da die reaktiven Polymerkettenenden von den Saccharidresten stärker abgeschirmt werden.



(türkis = Kohlenstoff, rot = Sauerstoff, blau = Stickstoff, weiß = Wasserstoff)

Abb. 26: Energetisch günstigste Struktur eines NMAAS-Homopolymers aus 48 Monomereinheiten im Vakuum; berechnet mit „HyperChem 6.0“

6.1.2 IEMAS-Homopolymere

Entsprechend den Homopolymeren der NMAAS (**8**) wurden für die IEMAS (**9**) zunächst Homopolymere zur Bestimmung der Lösungsstruktur durch die Mark-Houwink-Beziehung synthetisiert. Dazu wurden vier Polymere unterschiedlicher Molmassen hergestellt und entsprechend den NMAAS-Homopolymeren untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Bei der Homopolymerisation von IEMAS (**9**) werden Ausbeuten zwischen 60 % und 90 % erreicht, die damit deutlich höher liegen als die der NMAAS-Homopolymere. Damit verbunden ist ebenfalls eine Zugänglichkeit von gewichtsmittleren Molmassen ungefähr 2 Mio. g/mol (**P 8**), die um bis zu einer Zehnerpotenz höher liegen als bei NMAAS-Homopolymeren. Die Polymerisationsfähigkeit der IEMAS ist also aufgrund einer geringeren sterischen Behinderung durch die größere Entfernung der reaktiven Doppelbindung zum Saccharidrest deutlich höher als bei NMAAS.

Tab. 6: Ergebnisse der Homopolymerisation für IEMAS (**9**)

Polymer	Initiator- menge	Ausbeute [g (%)]	Molmasse \bar{M}_w [g/mol]	Polymerisa- tionsgrad \bar{P}_w	Grenzviskosität η [ml/g]
P 4 ^{a)}	0,5 mol%	0,29 (58,0)	494.000	996	41,34
P 5 ^{b)}	3,0 mol%	0,38 (76,0)	1.115.000	2.246	51,59
P 8 ^{c)}	3,0 mol%	0,44 (88,0)	1.880.000	3.786	72,88
P 9 ^{d)}	3,0 mol%	0,19 (38,0)	162.000	326	30,11

^{a)} Die Reaktion wurde nach 24 Stunden abgebrochen.

^{b)} Die Reaktion wurde nach 24 Stunden abgebrochen.

^{c)} Die Reaktion wurde nach 48 Stunden abgebrochen.

^{d)} Die Reaktion wurde nach sechs Stunden abgebrochen.

Auch für die IEMAS-Homopolymere ist entsprechend den NMAAS-Homopolymere ein Anstieg der Grenzviskosität mit der Molmasse zu beobachten. Die unterschiedlichen Molmassen der Polymere **P 5**, **P 8** und **P 9** sind dabei auf unterschiedliche Reaktionszeiten zwischen sechs und 48 Stunden zurückzuführen.

Die Grenzviskositäten der IEMAS-Homopolymere werden ebenfalls durch lineare Extrapolation der reduzierten Viskositäten auf die Konzentration 0 g/l ermittelt. Auch hier ist im wässrigen Medium eine lineare Abhängigkeit zur Polymerkonzentration zu

erkennen, so dass der Einfluss der Sulfatgruppen als Elektrolyt ausgeschlossen werden kann. Die Ergebnisse sind in Abbildung 27 grafisch dargestellt.

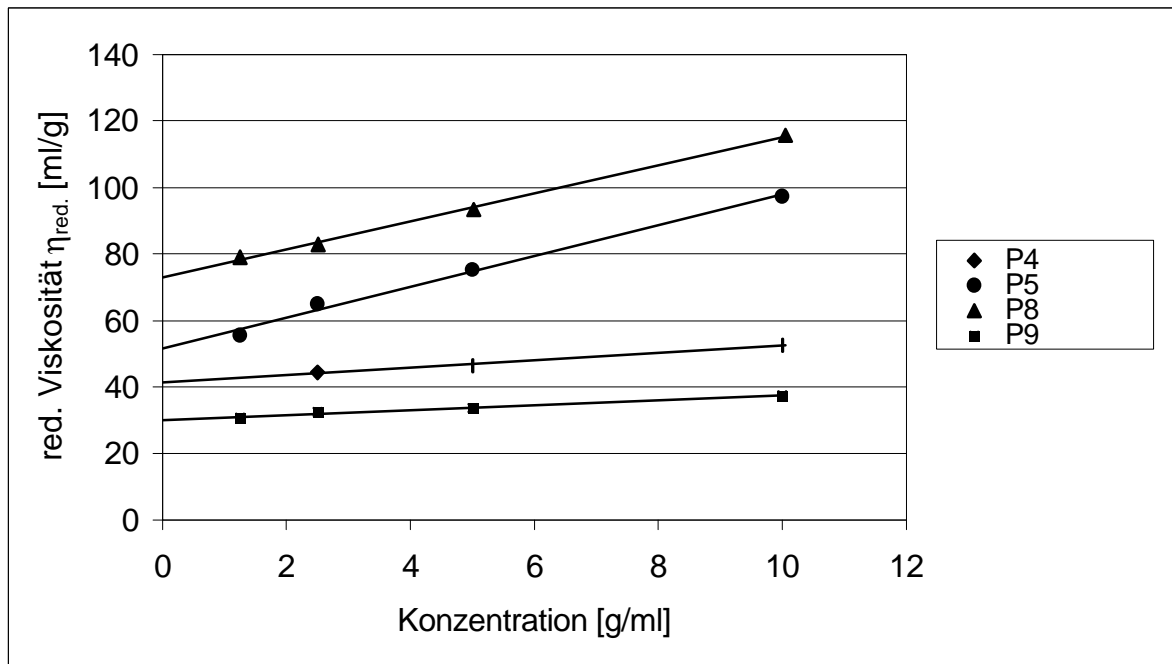


Abb. 27: Konzentrationsabhängigkeit der reduzierten Viskositäten für IEMAS-Homopolymere in wässrigen Lösungen bei 25°C

Aus den ermittelten Grenzviskositäten η der IEMAS-Homopolymere und den dazugehörigen Molmassen lässt sich die *Mark-Houwink*-Beziehung ermitteln (Abb. 28). Nach doppeltlogarithmischer Auftragung ergibt sich für den *Mark-Houwink*-Exponenten ein Wert von $\alpha = 0.38$.

Die resultierende $[\eta]$ - \overline{M}_w -Beziehung für die IEMAS-Homopolymere lautet:

$$[\eta] = 0,30 \cdot \overline{M}_w^{0,38}.$$

Auch hier erscheint der Wert für den *Mark-Houwink*-Exponenten im Vergleich zu den Ergebnissen von *Kowalczyk* recht niedrig [1990]. Für N-Ethylmethacrylato-Harnstoffpolymere verschiedener Saccharide fand er Koeffizienten zwischen 0,50 und 0,88. Der Wert für den *Mark-Houwink*-Koeffizienten variierte dabei mit der Flexibilität des Saccharidrestes. Bei flexiblen Saccharidresten wurden höhere *Mark-Houwink*-Exponenten gefunden als bei starren oder sehr voluminösen Saccharidresten.

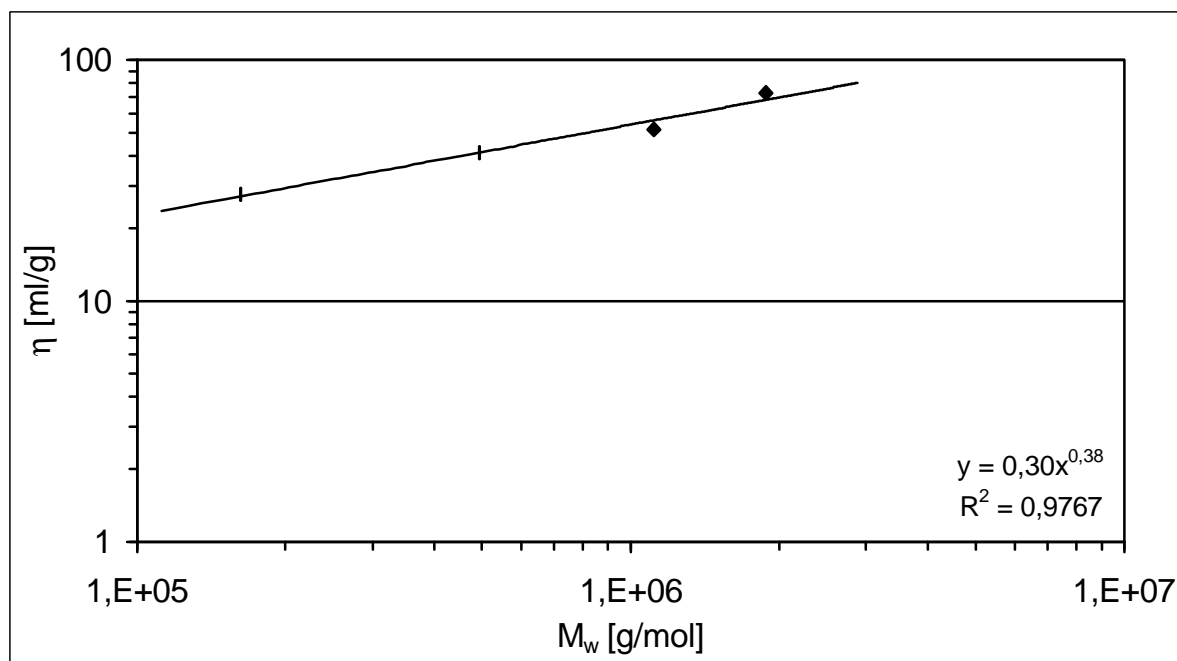
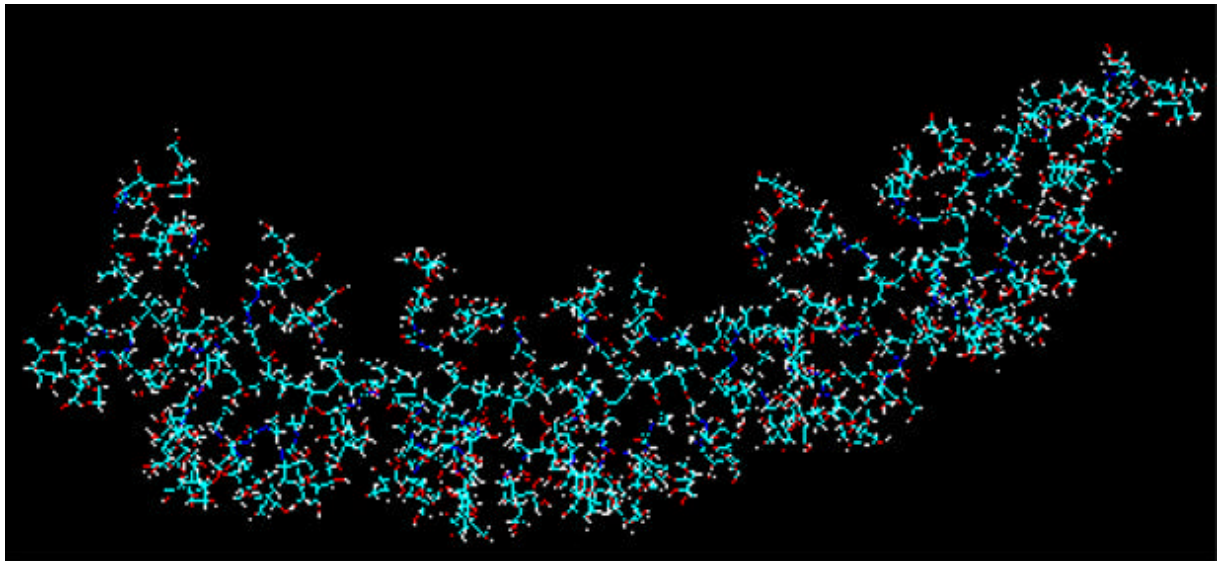


Abb. 28: *Mark-Houwink*-Beziehung für IEMAS-Homopolymere

Bei der Lösungsstruktur der IEMAS-Homopolymere handelt es sich vermutlich, ebenso wie bei den NMAAS-Homopolymeren, um vernetzte Knäuel. Aufgrund des größeren Abstandes des Saccharidrestes zur Polymerhauptkette sind die Polymere jedoch weiter aufgeweitet als die NMAAS-Homopolymere, was sich im höheren α -Wert der *Mark-Houwink*-Beziehung ausdrückt. Die Vernetzung ist auch in diesem Fall auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen untereinander bzw. zu den Carbonylgruppen der Methacrylgruppe zurückzuführen. Ob weitergehende Vernetzung durch doppelt substituierte Saccharose-Monomere erfolgte, ließ sich durch spektroskopische Untersuchungen der Monomere und Polymere nicht klären.

Die in Abbildung 29 dargestellte energetische Berechnung der Struktur eines IEMAS-Homopolymers mit 48 Monomereinheiten zeigt die oben geschilderten Ergebnisse. In der Abbildung ist zu erkennen, dass es sich bei der Grundstruktur des Polymers um ein Knäuel handelt. Dieses ist jedoch im Vergleich zum NMAAS-Homopolymer deutlich aufgeweitet (Abb. 26). Zum anderen ist zu erkennen, dass die Enden des wachsenden Makromoleküls weit weniger von den Saccharidresten abgeschirmt werden als bei den NMAAS-Polymeren, so dass größere Molmassen sehr viel einfacher erreicht werden können.



(türkis = Kohlenstoff, rot = Sauerstoff, blau = Stickstoff, weiß = Wasserstoff)

Abb. 29: Energetisch günstigste Struktur eine IEMAS-Homopolymers aus 48 Monomereinheiten; berechnet mit „HyperChem 6.0“

6.1.3 Vergleich der hydrodynamischen Radien von NMAAS- und IEMAS-Homopolymeren

Mit Hilfe des *Einsteinschen* Viskositätsgesetzes lassen sich die äquivalente Knäuelichte und die dynamischen Radien berechnen. Dazu werden die Gleichungen 26 und 27 (Kap. 5.2) zur Gleichung 32 umgeformt, so dass sich eine Beziehung der Grenzviskosität zu dem einer Kugel äquivalenten hydrodynamischen Radius R_η ergibt:

$$R_h = 3 \sqrt{\frac{3 \cdot \eta \cdot \overline{M}_w}{10 \cdot \rho \cdot N_A}} \quad (32)$$

mit:

N_A = Avogadro-Konstante.

Daraus lassen sich die in Tabelle 7 angegebenen Werte für die Radien der Polymerknäuel berechnen.

Tab. 7: Berechnete hydrodynamische Radien der NMAAS- und IEMAS-Homopolymere

NMAAS-Polymere			IEMAS-Polymere		
Polymer	\bar{P}_w	R_η [nm]	Polymer	\bar{P}_w	R_η [nm]
P 2	150	6,7	P 4	996	14,8
P 11	474	11,1	P 5	2.246	20,9
P 12	853	14,2	P 8	3.786	27,9
P 13	236	8,5	P 9	326	8,9

Werden die hydrodynamischen Radien R_η doppeltlogarithmisch gegen den mittleren Polymerisationsgrad \bar{P}_w aufgetragen, ergibt sich Abbildung 30. Zum Vergleich der beiden verschiedenen Homopolymere wird der hydrodynamische Radius nicht gegen die gewichtsmittlere Molmasse sondern gegen den mittleren Polymerisationsgrad aufgetragen, da so die unterschiedliche Molmasse der beiden Monomere nicht berücksichtigt werden müssen.

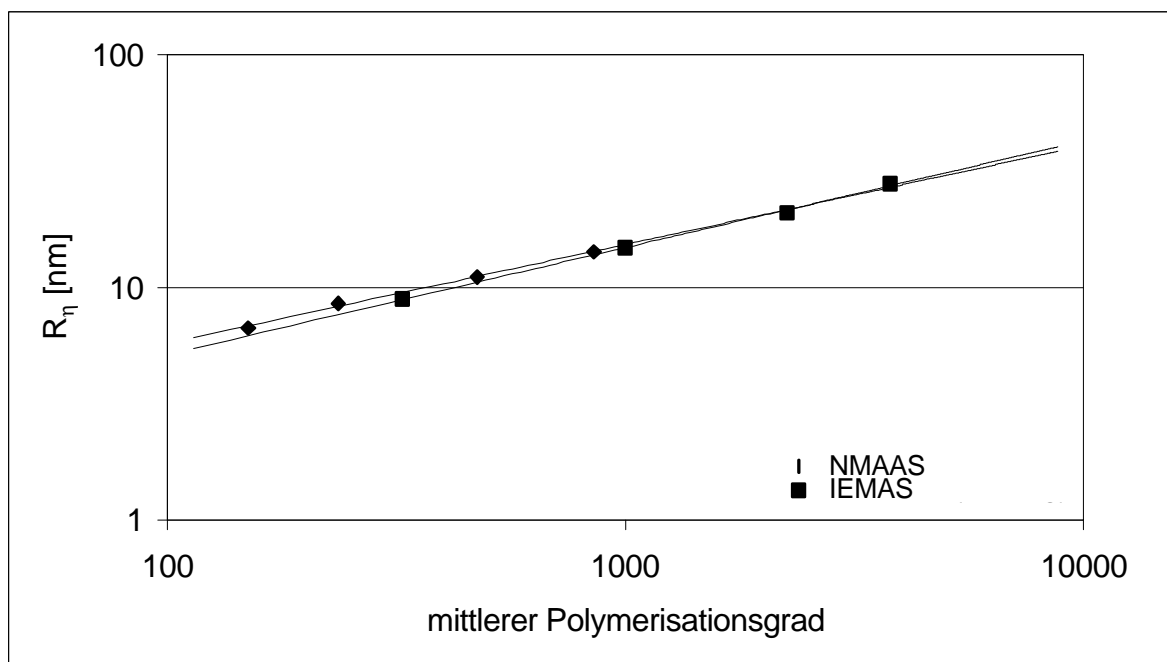


Abb. 30: Vergleich der hydrodynamischen Radien der NMAAS- und IEMAS-Homopolymere

Wie aus Abbildung 30 zu erkennen ist, ist die Zunahme der hydrodynamischen Radien mit dem mittleren Polymerisationsgrad exponentiell. Zum anderen ist zu

erkennen, dass die Zunahme der hydrodynamischen Radien mit dem mittleren Polymerisationsgrad für beide Polymere ungefähr gleich ist. Diese Aussage bestätigt die Annahme, dass die Lösungsstruktur beider Polymere sehr ähnlich sein muss.

6.1.4 Umsatz- und Molmassenverlauf bei der IEMAS-Homopolymerisation

Für die Homopolymerisation von IEMAS (**9**) sollte abschließend der Verlauf des Monomerumsatzes und der Polymermolmassen betrachtet werden. Dazu wurden Homopolymerisationen von 500 mg (1 mmol) IEMAS in 5 ml Wasser mit 1 mol% Na₂S₂O₈ als Radikalstarter bei 60°C mit unterschiedlicher Reaktionsdauer durchgeführt. Die Ergebnisse der Homopolymerisationen sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tab. 8: Entwicklung der Umsätze und Molmassen bei der Homopolymerisation von IEMAS (**9**)

Polymer	Reaktionszeit [h]	Restmonomermasse ¹⁾ [mg]	Ausbeute Polymer ²⁾ [mg (%)]	Molmasse [g/mol]
P 14/1	1	465,6	32,5 (6,5)	223.000
P 14/2	2	424,9	71,0 (14,2)	531.000
P 14/3	3	386,1	114,0 (22,8)	1.070.000
P 14/4	5	324,9	173,0 (34,6)	2.150.000
P 14/5	20	117,0	382,5 (76,5)	4.190.000
P 14/6	22	102,6	356,0 (79,2)	4.310.000
P 14/7	25	82,8	416,0 (83,2)	4.400.000
P 14/8	45	10,0	489,0 (97,8)	4.800.000
P 14/9	48	8,0	490,5 (98,1)	4.850.000

¹⁾ Bestimmt durch HPLC-Analyse ²⁾ Isolierte Produkte

Zur besseren Übersicht sind die Ergebnisse in den Abbildungen 31 (Umsatzverlauf) und 32 (Molmassenverlauf) grafisch dargestellt.

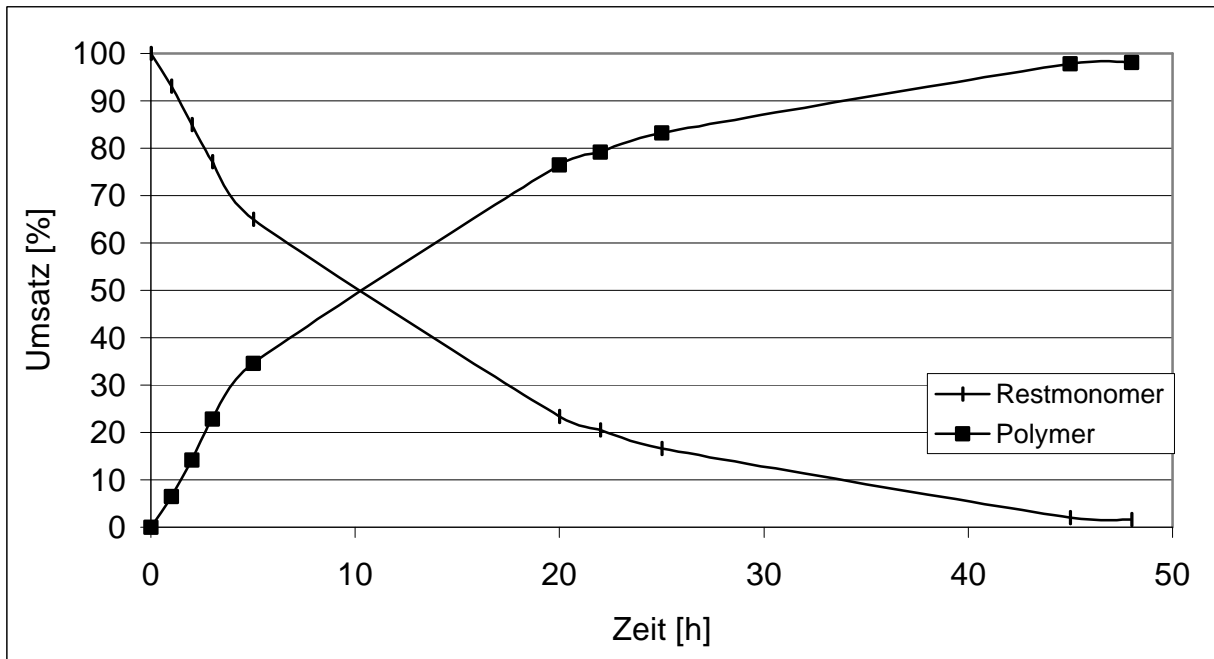


Abb. 31: Umsatz-Zeit-Diagramm der IEMAS-Homopolymerisation



Abb. 32: Molmassenverlauf bei der Homopolymerisation von IEMAS

Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit liegt zu Beginn der Reaktion bei $v_{Br} = 15,4 \text{ mol/(l} \cdot \text{h)}$. Ein 80 %-iger Umsatz der IEMAS ist bereits nach ungefähr 22 Stunden erreicht und die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt ab diesem Zeitpunkt stark

ab. Nach 45 Stunden sind über 95 % der IEMAS verbraucht und die Reaktion ist nahezu zum Stillstand gekommen.

Die Zunahme der gewichtsmittleren Molmasse ist nach einer kurzen Anlaufphase zu Beginn der Reaktion sehr groß, da nach der thermischen Zersetzung des Initiators ($t_{1/2} = 30 \text{ s}$ in Wasser bei 60°C [Mason, 1989]) zunächst ein Wachstum der Polymerketten durch Anlagerung von Monomeren an die Polymerradikale stattfindet. Es werden nach Reaktionszeiten von drei Stunden mittlere Molmassen von über 1 Mio. g/mol und nach fünf Stunden von über 2 Mio. g/mol erreicht. Die gewichtsmittlere Molmasse erreicht deutlich schneller ihren maximalen Wert (nach ungefähr 20 Stunden), während die Ausbeute an Polymeren bis zum Ende der Reaktion weiter ansteigt, da mit zunehmender Reaktionsdauer die Übertragungsreaktionen auf bereits gebildete Polymere oder noch vorhandene Monomermoleküle steigen. Bei Übertragung der radikalischen Eigenschaften auf andere Polymere kommt es weiteren Wachstum dieser Polymere und damit zu weiter steigenden gewichtsmittleren Molmasse. Wird das Radikal auf ein Monomer übertragen, so kommt es zur Bildung einer neuen Polymerkette mit einer kleineren Molmasse, so dass die gewichtsmittlere Molmasse der vorhandenen Polymere sinkt. Aufgrund der Tatsache, dass die gewichtsmittlere Molmasse nur geringfügig weiter ansteigt, scheinen die Übertragungen auf bereits gebildete Polymerketten unter den verwendeten Reaktionsbedingungen gegenüber den Übertragungsreaktionen auf Monomermoleküle zu überwiegen.

6.2 Radikalische Copolymerisationen

Nachdem für die beiden Saccharidmonomere NMAAS (**8**) und IEMAS (**9**) ein unterschiedliches Verhalten in der Homopolymerisation gezeigt wurde, sollen im Folgenden die Copolymerisationen der beiden Monomere mit unterschiedlichen Comonomeren diskutiert werden.

6.2.1 Copolymerisationen von NMAAS (**8**)

Nach den Homopolymerisationen wurde das Saccharidmonomer NMAAS (**8**) mit kommerziell erhältlichen Comonomeren polymerisiert. Die in der Literatur aufgeführten Methacrylamide (Tab. 9) werden als schwache Elektronenakzeptoren bzw. schwache –donoren beschrieben [Greenley, 1989]. Für die synthetisierte NMAAS (**8**) wird deshalb ein ähnlicher Wert für die Elektronenaffinität erwartet. Zum anderen sollten die verwendeten Comonomere ähnliche Resonanzstabilitäten (Q-Werte) wie Methacrylamide besitzen. Die Copolymerisationen sollten deshalb sowohl mit starken Elektronendonoren als auch starken Elektronenakzeptoren mit Resonanzstabilitäten der gleichen Größenordnung wie bei Methacrylamiden durchgeführt werden.

Tab. 9: Q- und e-Werte der in der Literatur veröffentlichten Methacrylate

	Q-Wert	e-Wert
Methacrylamid	0,40	-0,05
N-Phenyl-methacrylamid	0,40	0,19
N-Methacrylglucamin	0,15	-0,16

Des Weiteren sollten sterisch relativ kleine Comonomere gewählt werden, da NMAAS aufgrund der Nähe der reaktiven Doppelbindung zum Saccharidrest nur eine geringe Neigung zur Bildung von Homopolymeren hat. Durch die Verwendung kleiner Monomere sollten sterische Behinderungen während der Copolymerisation minimiert werden. Als weitere Eigenschaft mussten die Comonomere wasserlöslich sein, da sich NMAAS (**8**) nur in Wasser löst. Es wurden daher Acrylamid (AAM), Acrylnitril (AN, bis 7.2 Gew.-% wasserlöslich) und N-Vinylpyrrolidon (NVP) als Comonomere gewählt. Die Q- und e-Werte der Comonomere sind in Tabelle 10 angegeben.

Tab. 10: Q- und e-Werte der Comonomere [Greenley, 1989]

Comonomer	Q-Wert	e-Wert
AAm	0,23	0,54
AN	0,48	1,23
NVP	0,088	-1,62

Die Copolymerisationen wurden ebenso wie die Homopolymerisationen in Wasser bei 60°C durchgeführt. Als Radikalstarter wurde Natriumperoxodisulfat verwendet. Der Abbruch der Polymerisationen erfolgte durch Abkühlen der Polymerisationslösungen im Kältebad und Durchleiten von Luft. Die Reaktionslösungen wurden anschließend zur Entfernung von Restmonomeren und Oligomeren gegen destilliertes Wasser dialysiert (3.500 Dalton) und die Polymere durch Gefriertrocknung gewonnen.

6.2.1.1 Copolymerisationen mit Acrylamid (AAm)

Um einen Überblick über die Copolymerisation von NMAAS (**8**) mit AAm zu bekommen wurden zunächst Copolymerisationen mit einem Molanteil von 20 bis 50 mol% des Saccharidmonomers durchgeführt. Das Monomerengemisch wurde in 10 ml Wasser bei 60°C, mit 1 mol% Na₂S₂O₈ als Radikalstarter und über einen Zeitraum von 48 Stunden polymerisiert. Die Aufreinigung der Polymere erfolgte durch Dialyse gegen Wasser (3.500 Dalton). Die Ergebnisse der Polymerisationen sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tab. 11: Resultate der Copolymerisation von NMAAS (**8**) mit AAm

Polymer	Masse NMAAS (8) im Feed [g (mmol)]	Masse AAm im Feed [g (mmol)]	Monomer- verhältnis im Feed 8 : AAm	Ausbeute [g (%)]	Zusammensetzung des Copolymers ^{a)} NMAAS : AAm [mol%]
Cop 2	1,0 (2,44)	0,18 (2,44)	1 : 1	0,98 (83,1)	55 : 45
Cop 3	1,0 (2,44)	0,69 (9,76)	1 : 4	1,32 (78,1)	32 : 68
Cop 4	1,0 (2,44)	0,35 (4,88)	1 : 2	1,08 (80,0)	30 : 70

^{a)} aus dem C/N-Verhältnis der CHN-Analyse ermittelt

Wie aus Tabelle 11 ersichtlich, sind die Ausbeuten der Copolymerisationen mit Werten zwischen 75 % und 85 % deutlich größer als die für die Homopolymerisation von NMAAS (**8**) mit Werten zwischen 30 % und 50 % (vgl. Kap.6.1.1). Das kleinere Comonomer bewirkt also eine Vergrößerung des Abstandes zwischen den Saccharidmonomeren, so dass die sterische Hemmung der Polymerisation nicht mehr so groß ist.

Die CHN-Analyse der gewonnenen Polymere zeigt in Verbindung mit den Ausbeuten, dass bei den Copolymeren **Cop 2** bis **Cop 4** das in der Reaktion eingesetzte Saccharidmonomer zu Anteilen zwischen 80 % und 95 % in das Polymer eingebaut wurde (Tab.12). Anschließend hat nur eine geringe bzw. keine weitere Homopolymerisation des Acrylamids stattgefunden.

Tab. 12: Massenzusammensetzung der NMAAS/AAm-Copolymere

Polymer-bezeichnung	Zusammensetzung des Copolymers ^{a)} NMAAS : AAm [Gew.-%]	Masse NMAAS im Copolymer [g (mmol)]	Masse AAm im Copolymer [g (mmol)]
Cop 2	89 : 11	0,87 (2,13)	0,11 (1,55)
Cop 3	73 : 27	0,96 (2,35)	0,36 (5,06)
Cop 4	71 : 29	0,77 (1,88)	0,31 (4,36)

^{a)} Berechnet aus den Ergebnissen der Elementaranalyse und den Ausbeuten

Da sich die nach der Dialyse gewonnenen Copolymere als unlöslich in Wasser und in allen anderen gängigen organischen Lösungsmitteln herausstellten, war die Aufnahme von NMR-Spektren zur Klärung der strukturellen Zusammenhänge nicht möglich. Untersuchungen der Polymereigenschaften wie Molmasse oder Viskosität waren ebenfalls nicht möglich. Die Unlöslichkeit der Polymere ist auf die Bildung einer gelartigen Struktur zurückzuführen, die sich möglicherweise aufgrund einer Quervernetzung ausbildet. Es wird vermutet, dass es zu einem sehr geringen Prozentsatz bei der Aktivierung der 3-Aminosaccharose (**7**) mit Methacrylsäureanhydrid zu der Einführung einer zweiten Methacrylgruppe an einer primären Hydroxylgruppe der Saccharose kommt (vgl. Kap. 4.1). Denkbar ist auch eine Gelbildung aufgrund starker Wasserstoffbrückenbindungen. Es wurden daher keine weiteren Polymerisationen mit Acrylamid als Comonomer durchgeführt.

6.2.1.2 Copolymerisationen mit Acrylnitril (AN)

Entsprechend den Copolymerisationen mit Acrylamid wurden bei den Polymerisationen mit Acrylnitril zunächst orientierende Versuche durchgeführt. Dazu wurden Copolymerisationen mit NMAAS (**8**) mit einem Molanteil zwischen 14 und 80 mol% durchgeführt. Das Monomergemisch wurde in Wasser mit 1 mol% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ als Radikalstarter über einen Zeitraum von 48 Stunden polymerisiert. Die Aufreinigung der Produkte erfolgte ebenfalls durch Dialyse gegen Wasser (3.500 Dalton). Die Ergebnisse der Polymerisationen sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tab. 13: Ergebnisse der Copolymerisation von NMAAS (**8**) mit AN

Polymer	Masse NMAAS (8) im Feed [g (mmol)]	Masse AN im Feed [g (mmol)]	Monomer- verhältnis im Feed Sac : AN	Ausbeute [g (%)]
Cop 5	1,0 (2,44)	0,26 (4,88)	1 : 2	0,55 (43,7)
Cop 9	0,5 (1,22)	0,39 (7,32)	1 : 6	0,74 (83,1)
Cop 10	0,5 (1,22)	0,07 (1,22)	1 : 1	0,34 (60,2)
Cop 11	0,5 (1,22)	0,04 (0,82)	3 : 2	0,36 (66,2)
Cop 12	0,5 (1,22)	0,02 (0,31)	4 : 1	0,38 (73,6)
Cop 14	0,5 (1,22)	0,13 (2,44)	1 : 2	0,40 (63,5)
Cop 15	0,5 (1,22)	0,26 (4,88)	1 : 4	0,59 (77,6)

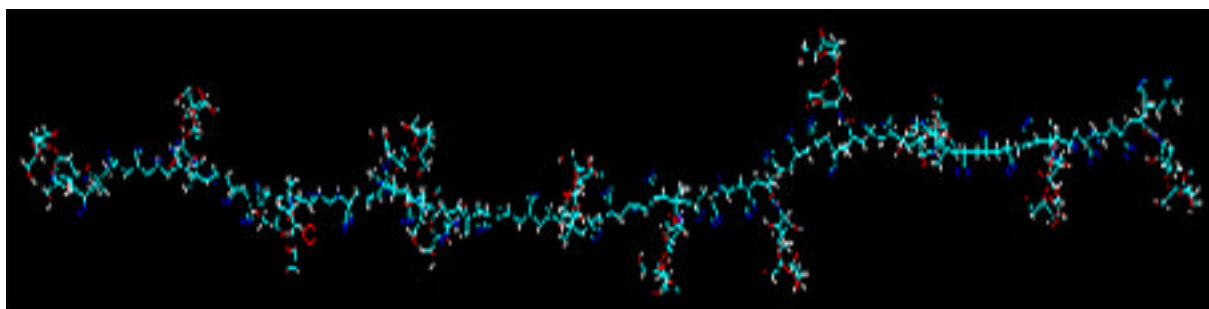
Polymer	Zusammensetzung des Copolymers ^{a)} NMAAS : AN [mol%]	T _g ^{b)} [°C]	\overline{M}_w [g/mol]	\overline{P}_w	η [ml/g]
Cop 5	74 : 26	nicht messbar	109.000	344	35,59
Cop 9	13 : 87	127,4	---	---	---
Cop 10	40 : 60	nicht messbar	---	---	---
Cop 11	62 : 38	nicht messbar	---	---	---
Cop 12	81 : 19	nicht messbar	---	---	---
Cop 14	42 : 58	nicht messbar	188.600	1.160	40,57
Cop 15	23 : 77	151,2	351.600	2.675	34,91

^{a)} aus dem C/N-Verhältnis der CHN-Analyse ermittelt

^{b)} nicht messbar: das entstandene Polymer zersetzt sich vor Erreichen der Glasübergangstemperatur

Aus Tabelle 13 ist ersichtlich, dass die Polymerausbeute mit steigendem Comonomeranteil zunimmt. Die deutlich erhöhten Ausbeuten bei den Copolymerisationen mit AN im Vergleich zur Homopolymerisation von NMAAS (8) zeigt, dass der Einbau des kleinen Comonomers ähnlich wie bei AAm zu einer Abstandsvergrößerung zwischen den Saccharidmolekülen und damit zu einer geringeren sterischen Hemmung während der Polymerisation führt. Ein weiteres Indiz für die bessere Polymerisierbarkeit ist die steigende gewichtsmittlere Molmasse. Diese liegt mit Werten zwischen 100.000 und 350.000 g/mol bei gleichen Reaktionsbedingungen mindestens doppelt so hoch wie die der entsprechenden Homopolymere (50.000 bis 65.000 g/mol).

Dies deutet daraufhin, dass das Reaktionszentrum während der Polymerisation weit weniger abgeschirmt wird als bei der Homopolymerisation, so dass höhere Molmassen zugänglich sind. Diese Überlegung wird durch die energetische Berechnung der Polymerstruktur im Vakuum für ein statistisches Copolymer aus einer Saccharideinheit und vier Acrylnitrilmonomeren mit „HyperChem 6.0“ gestützt. In Abbildung 33 ist zu erkennen, dass es sich bei dem Molekül um ein langgestrecktes Polymer handelt. Der Einbau von Acrylnitril in das NMAAS-Homopolymer bewirkt also eine starke Aufweitung des vernetzten Polymerknäuels bis hin zum gestreckten Polymer.



(türkis = Kohlenstoff, rot = Sauerstoff, blau = Stickstoff, weiß = Wasserstoff)

Abb. 33: Statistisches Copolymer aus zwölf NMAAS-Monomer- und 48 AN-Monomereinheiten im Vakuum

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden für das NMAAS/AN-System die Copolymerisationsparameter inklusive der Q- und e-Werte, die Temperaturabhängigkeit der Glasübergangstemperatur T_g vom NMAAS-Anteil im Copolymer sowie die Abhängigkeit des molaren optischen Drehwertes vom Saccharidanteil in NMAAS/AN-Copolymeren bestimmt.

Copolymerisationsparameter für das NMAAS/AN-System

Ein wichtiger Punkt zur Beschreibung kinetischer Verhältnisse bei der Copolymerisation ist die Kenntnis der Zusammensetzung des Copolymers als Funktion der Monomerzusammensetzung. Es wurden daher Copolymerisationen von NMAAS mit Acrylnitril in Lösung bei 60°C und verschiedenen Feedzusammensetzungen durchgeführt. Zum Erreichen niedriger Umsätze wurden die Polymerisationen nach einer Reaktionszeit zwischen 2.5 bzw. 3.5 Stunden abgebrochen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Tab. 14: Ergebnisse der Copolymerisation von NMAAS (8) mit Acrylnitril (AN) bei verschiedenen Monomerzusammensetzungen

Polymer ^{a)}	Einsatz (Feed) [mol%] 8 : AN	Ausbeute [Gew.-%]	Copolymer- zusammen- setzung ^{b)} [mol%] 8 : AN	Zahlenmittlere Sequenzlänge ^{c)}			
				Fineman-Ross		Kelen- Tüdös	
				I ₍₁₎	I ₍₂₎	I ₍₁₎	I ₍₂₎
Cop 20	14,3 : 85,7	16,8	19,3 : 86,7	1,1	4,1	1,1	3,6
Cop 19	20,0 : 80,0	14,7	26,3 : 82,7	1,2	3,1	1,1	2,8
Cop 18	33,3 : 66,7	10,8	40,6 : 59,4	1,3	2,0	1,3	1,9
Cop 17	50,0 : 50,0	11,0	53,8 : 46,2	1,6	1,5	1,5	1,4
Cop 21	60,0 : 40,0	12,0	56,4 : 43,6	1,9	1,3	1,8	1,2
Cop 22	70,0 : 30,0	11,5	66,0 : 34,0	2,4	1,2	2,2	1,2
Cop 23	80,0 : 20,0	12,9	75,8 : 24,2	3,5	1,1	3,1	1,1

^{a)} Die Copolymerisationen wurden in Wasser bei 60°C mit 1 mol% Na₂S₂O₈ als Radikalstarter durchgeführt.

^{b)} Aus dem C/N-Verhältnis der Elementaranalyse ermittelt

^{c)} Über die Copolymerisationsparameter der *Fineman-Ross*-Methode bzw. der *Kelen-Tüdös*-Methode berechnet (siehe Tabelle 14) nach den Gleichungen 9 und 10.

Über die Zusammensetzung der Monomerenmischungen im Feed und über die Zusammensetzungen der entstandenen Copolymere wurden mit Hilfe der *Fineman-Ross*-Gleichung (Gleichung 6) und der Methode nach *Kelen* und *Tüdös* (Gleichung 8) die Copolymerisationsparameter durch lineare Regression ermittelt. Die Q- und e-Werte (Tab. 15) wurden nach *Alfrey* und *Price* (Gleichungen 13 und 14) berechnet. Die für die Berechnungen notwendigen Q- und e-Werte von Acrylnitril (Q₂ = 0,48, e₂ = 1,23) wurden der Literatur entnommen [Greenley, 1989].

Tab. 15: Unterschiedlich ermittelte Copolymerisationsparameter (*Fineman-Ross*, *Kelen-Tüdös*) der NMAAS (8) und Acrylnitril, sowie die Q- und e-Werte des Saccharidmonomers (8).

linearisierte Copolymerisations- gleichung	r_1 NMAAS (8)	r_2 Acrylnitril	Q ₁ -Wert NMAAS (8)	e ₁ -Wert NMAAS (8)
Fineman-Ross ^{a)}	0,62	0,52	0,25	0,17
Kelen-Tüdös	0,55	0,44	0,25	0,04

Index 1 = N-Methacrylaminosaccharose (8), Index 2 = Acrylnitril

^{a)} Werte nur aus Gleichung 6

Für die untersuchte Copolymerisation wird von beiden Monomeren das Kreuzwachstum bevorzugt ($k_{12} > k_{11}$ und $k_{21} > k_{22}$), da die beiden Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 kleiner als eins sind. Dies bedeutet, dass das Makroradikal von M_1 bevorzugt mit dem Monomer M_2 und umgekehrt das Makroradikal M_2 bevorzugt mit dem Monomer M_1 reagiert (Abb. 34). Ein Vergleich mit den Copolymerisationsparametern eines in der Literatur beschriebenen N-Methacrylaminozucker (N-Methacrylglucamin) / Acrylnitrilsystems weist für die beiden Reaktivitätsraten ($r_1 = 0,25$, $r_2 = 0,58$) Zahlenwerte in der gleichen Größenordnung auf [Greenley, 1989]. Im Vergleich dazu fand *Skeries* Reaktivitätsraten von $r_1 = 0,04$ (exo-Glucal) und $r_2 = 0,82$ (AN) für ein acetyliertes exo-Glucal/AN-Copolymerisationssystem [1999]. Dies zeigt, dass starre Saccharidmonomere, die direkt in die Polymerhauptkette eingebaut werden, weit weniger reaktiv sind als die hier untersuchte NMAAS und damit auch zu deutlich kleineren Prozentsätzen in das Copolymer eingebaut werden.

Im Copolymerisationsdiagramm (Abb. 35) müsste sich aufgrund beider r-Werte ein Wendepunkt auf der Diagonalen ergeben. Der Wendepunkt gibt dabei die Konzentrationen an, bei denen die Zusammensetzung im entstandenen Copolymerisat die gleiche ist wie in der Monomerenmischung. Diese Zusammensetzung wird auch als azeotrope Konzentration oder azeotropes Copolymerisat bezeichnet. Die azeotrope Zusammensetzung kann wie folgt berechnet werden:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{(r_2 - 1)}{(r_1 - 1)} \quad (33)$$

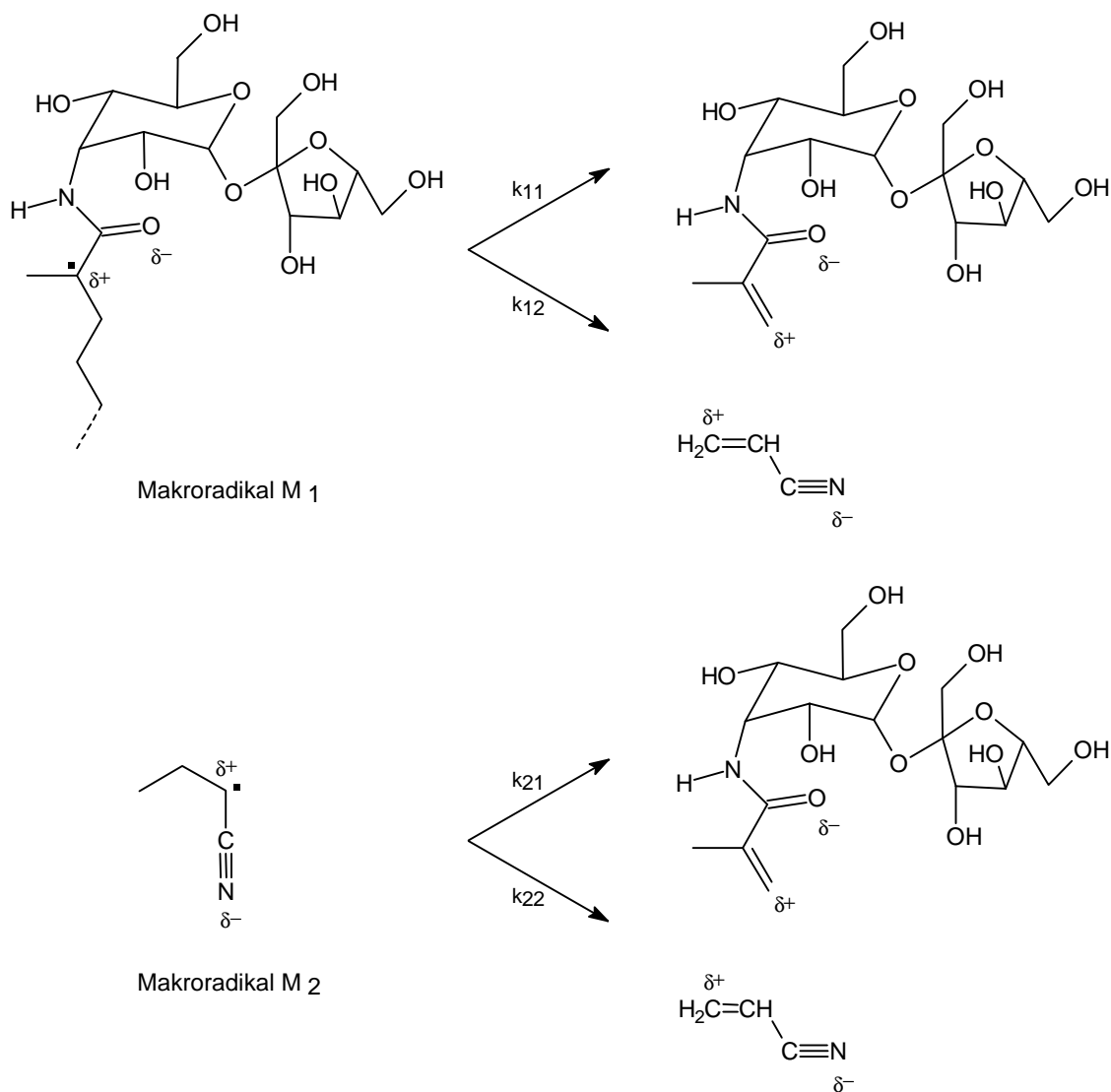


Abb. 34: Schematische Darstellung eines NMAAS / Acrylnitrilsystems mit relativen Polaritäten

Danach liegt die azeotrope Zusammensetzung bei einem Molverhältnis von NMAAS (**8**) : Acrylnitril von 55,8 : 44,2 (über *r*-Werte nach *Fineman-Ross*) bzw. 55,4 : 44,6 (über *r*-Werte nach *Kelen-Tüdös*). Das azeotrope Gemisch ist technisch von Bedeutung, da sich die Zusammensetzung von Monomermischung und Copolymerisat nicht mehr ändert und Copolymerisationen bis zu hohen Umsätzen gefahren werden können. Bei anderen Feedverhältnissen muss das Monomer mit dem größeren *r*-Wert nachgespeist werden.

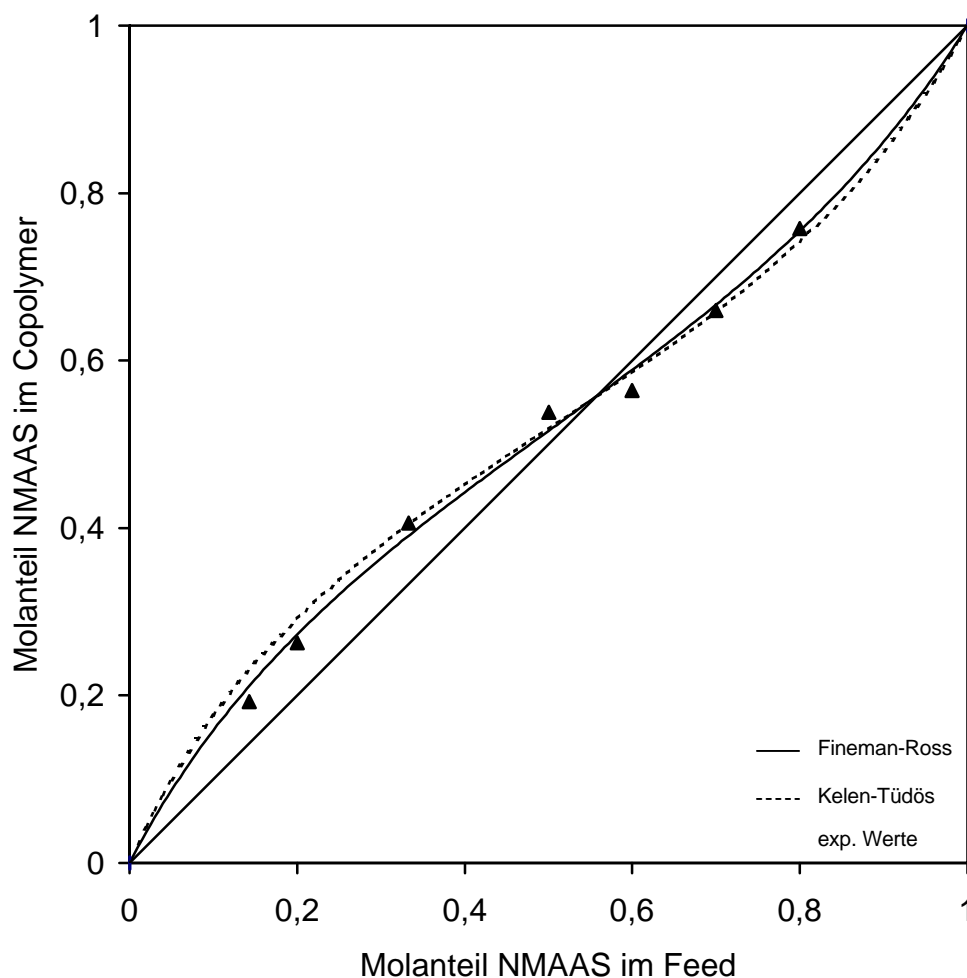


Abb. 35: Copolymerisationsdiagramm des NMAAS (**8**) / Acrylnitril-Copolymerisationssystems. Die Kurven wurden über die ermittelten Copolymerisationsparameter (Tab. 15) berechnet.

Bei der Betrachtung der zahlenmittleren Sequenzlängen (Tab. 14) der einzelnen Monomere im Copolymerisat fällt auf, dass diese stark vom eingesetzten Molanteil im Feed abhängig sind. So werden in den Polymerisaten mit hohem Acrylnitrilanteil (**Cop 18** bis **Cop 20**) zahlenmittlere Sequenzlängen für das NMAAS-Monomer M_1 von $l_{(1)} = 1,1$ bis 1,3 gefunden. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Sequenzlänge nur aus einer Monomereinheit besteht (Abb. 36), liegt dabei über 80 %. Die zahlenmittlere Sequenzlänge des Acrylnitrils ist mit Werten zwischen $l_{(2)} = 4,1$ (**Cop 20**) und $l_{(2)} = 2,0$ (**Cop 18**) jedoch auch nur geringfügig größer, wobei die statistische Streuung deutlich höher ist und Sequenzlängen von $l_{(2)} > 5$ mit Wahrscheinlichkeiten bis zu 6 % nicht unwahrscheinlich sind.

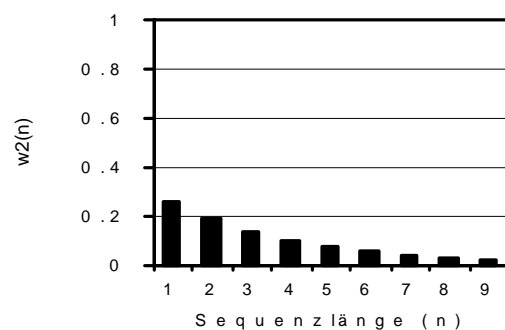
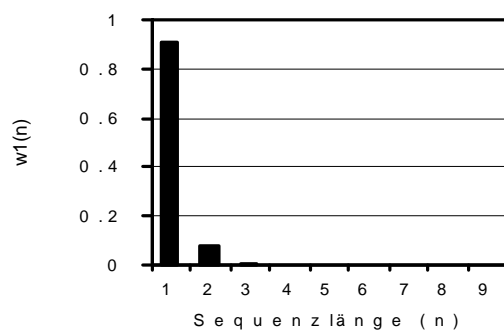
NMAAS (8)

 M_1

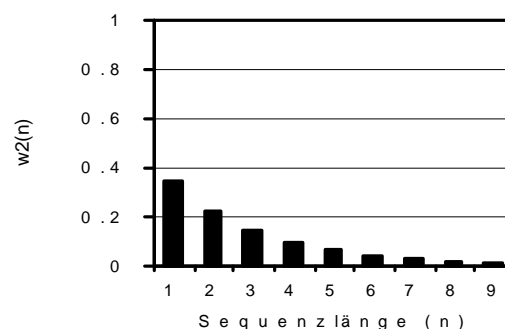
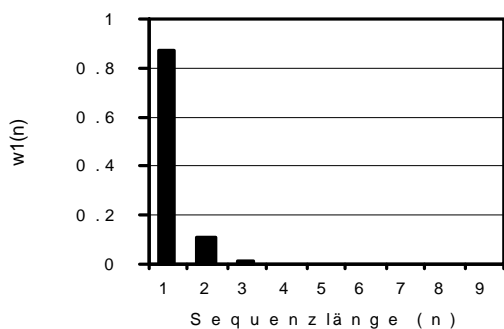
Acrylnitril

 M_2

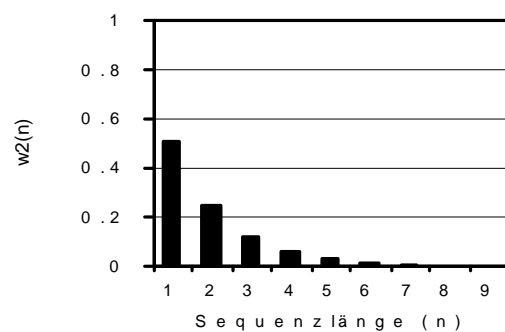
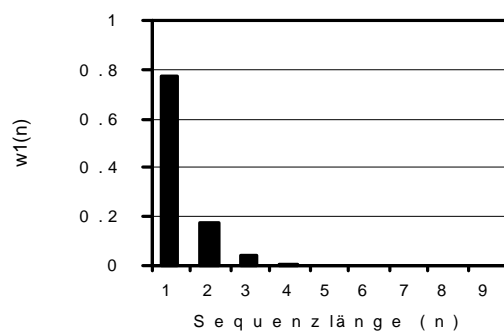
Cop 20



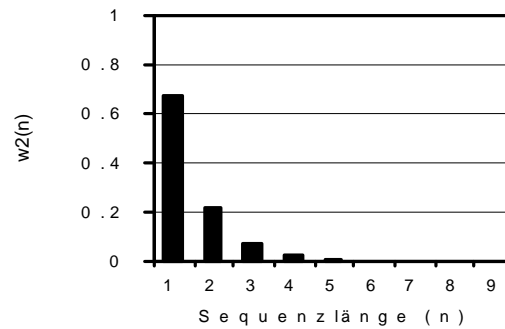
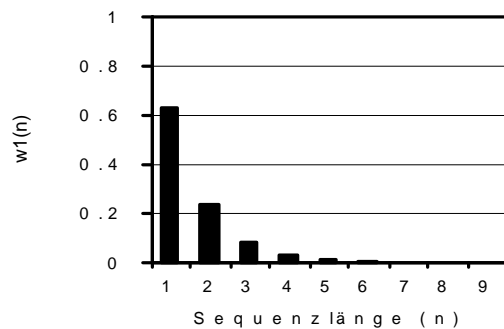
Cop 19



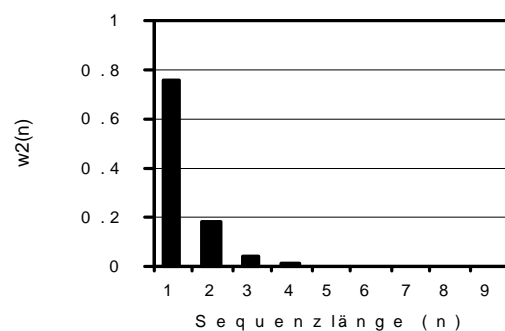
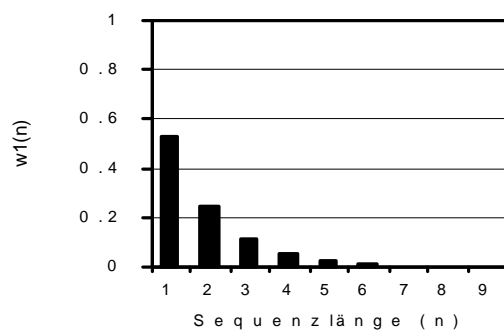
Cop 18



Cop 17



Cop 21



Cop 22

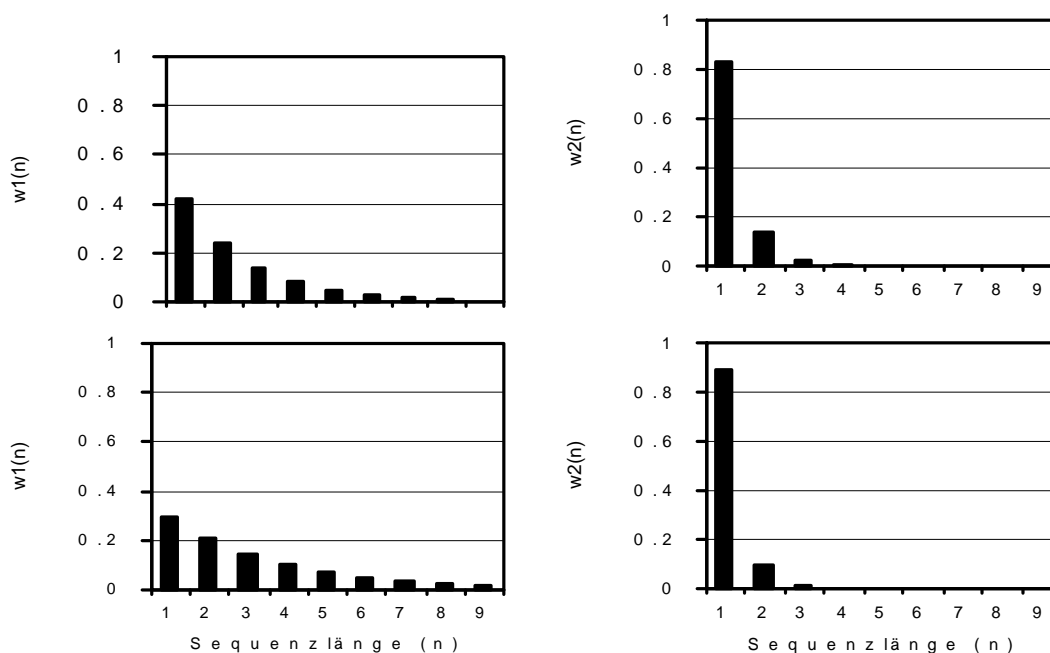


Abb. 36: Statistisch berechneter Zahlenanteil $w_X(n)$ der Homosequenzlängenverteilung (n), die aus den Monomermischungen des Systems NMAAS (**8**) / Acrylnitril mit $r_1 = 0,59$ und $r_2 = 0,48$ berechnet wurde.

Ab einem Molanteil von 50 % sind die zahlenmittleren Sequenzlängen, aber auch die statistische Verteilung beider Monomere im Copolymerisat (**Cop 17** mit $I_{(1)} = 1,6$, $I_{(2)} = 1,5$) nahezu identisch. Danach drehen sich die Verhältnisse im Copolymerisat fast vollständig um und man erhält nahezu ein Spiegelbild der Ergebnisse für das jeweils andere Monomer. Diese Ergebnisse sind durch die fast gleichen Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 und der, wenn auch nur geringen, Homopolymerisierbarkeit der NMAAS (**8**) zu erwarten gewesen.

Eine gleiche zahlenmittlere Sequenzlänge mit gleicher statistischer Verteilung für die beiden Monomere errechnet sich bei einem Molanteil M_1 von 47,42 %.

Der Q-Wert der NMAAS (**8**) mit $Q = 0,25$ (Tab. 15) besagt, dass es sich bei dem Monomer um eine Verbindung handelt, deren Radikal eine relativ geringe Resonanzstabilität aufweist, d. h. das Radikal ist instabil und energiereich. Gleichzeitig weist der positive e-Wert ($e = 0,10$) darauf hin, dass es sich bei dem Radikal um eine schwache Elektronenakzeptorverbindung handelt.

Ein Vergleich der Q- und e-Werte der NMAAS (**8**) mit dem Q-e-Schema nach *Alfrey* und *Price* (Anhang 9.1) zeigt, dass das Methacrylat der 3-Aminosaccharose eine

geringere Resonanzstabilität besitzt als die anderen Methacrylate. Gleichzeitig hat es schwächere Elektronenakzeptoreigenschaften. Ein Vergleich mit den Q- und e-Werten des einzigen tabellierten Saccharids (N-Methacrylglucamin, Q = 0,15, e = -0,16) zeigt, dass der Q-Wert der NMAAS geringfügig höher als beim N-Methacrylglucamin liegt. Dies bedeutet, dass das Radikal der NMAAS (**8**) unwesentlich stabiler und energieärmer ist als das des N-Methacrylglucamins. Ein deutlicher Unterschied ist bei den e-Werten zu erkennen. So ist das Radikal von N-Methacrylglucamin als Elektronendonatorverbindung klassifiziert (e = -0,16), während die hier vorliegenden Ergebnisse für NMAAS zeigen, dass es sich bei dem entstehenden Radikal um eine Elektronenakzeptorverbindung handelt. Diese Aussagen sind jedoch nur bedingt richtig, da im Q-e-Schema keine sterischen Effekte berücksichtigt werden und diese gerade bei Saccharidmonomeren eine nicht zu unterschätzende Bedeutung besitzen sollten, was die Ergebnisse dieser Arbeit gezeigt haben.

Thermisches Verhalten der NMAAS/AN-Copolymere

Von einigen synthetisierten Copolymeren des NMAAS/AN-Typs wurden nach der Bestimmung der Zusammensetzung die Glasübergangstemperaturen mittels DSC-Analyse bestimmt. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tab. 16: Ergebnisse der Analyse verschiedener NMAAS/AN-Copolymeren

Polymer	Masse NMAAS (8) im Feed [g (mmol)]	Masse AN im Feed [g (mmol)]	Ausbeute [g (%)]	Copolymer- zusammen- setzung 8 : AN [mol%]	T _g [°C]
PAN				0 : 100	105,0 ^{a)}
Cop 6	1,0 (2,44)	0,26 (4,88)	0,85 (67,5)	34 : 66	176,1
Cop 7	0,5 (1,22)	0,52 (9,76)	1,15 (75,7)	17 : 83	137,6
Cop 8	0,5 (1,22)	0,26 (4,88)	0,65 (85,5)	19 : 81	141,7
Cop 9	0,5 (1,22)	0,39 (7,32)	0,74 (83,1)	13 : 87	127,4
Cop 10	0,5 (1,22)	0,07 (1,22)	0,34 (60,2)	40 : 60	--- ^{b)}
Cop 15	0,5 (1,22)	0,26 (4,88)	0,59 (77,6)	23 : 77	151,2
Cop 16	0,5 (1,22)	0,39 (7,32)	0,78 (87,6)	14 : 86	129,9

^{a)} nach Peyser, 1989

^{b)} Die Glasübergangstemperatur liegt oberhalb des Zersetzungspunktes des Copolymers.

Die Ergebnisse der thermischen Analyse zeigen, dass sich die Glasübergangstemperatur schon bei geringen Saccharidgehalten im Vergleich zum Polyacrylnitril ($T_g = 105^\circ\text{C}$) deutlich erhöht. So bewirkt der Einbau von 13 mol% NMAAS (**8**) in das Copolymer bereits einen Anstieg der Glasübergangstemperatur von etwa 22°C , was auf eine geringere Kettenbeweglichkeit im Copolymer zurückzuführen ist. Der Einbau von NMAAS (**8**) in das Copolymer bewirkt, dass die Hauptkette zunehmend starrer und unbeweglicher wird (vgl. 5.2.4). Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Glasübergangstemperaturen nur für Copolymere mit Saccharidgehalten bis ca. 35 mol% zu bestimmen sind. Bei höheren Saccharidanteilen wird der Zersetzungspunkt des Copolymers vor der Glasübergangstemperatur erreicht (**Cop 10**). Dieses Ergebnis konnte durch weitere Analysen von Copolymeren mit höheren Saccharidgehalten bestätigt werden (vgl. 7.6.2). Der Beginn der Zersetzung der Copolymere konnte bei einer Temperatur von ungefähr 190°C ausgemacht werden, was einem NMAAS-Gehalt von ca. 40 mol% entspricht. Die Ergebnisse sind grafisch in Abbildung 37 dargestellt. Dabei wird der Verlauf der Ausgleichsgeraden als theoretisch vorausgesetzt, wenn eine Linearität der Glasübergangstemperatur auch bei Saccharidgehalten von mehr als 40 mol% im Copolymer angenommen werden kann.

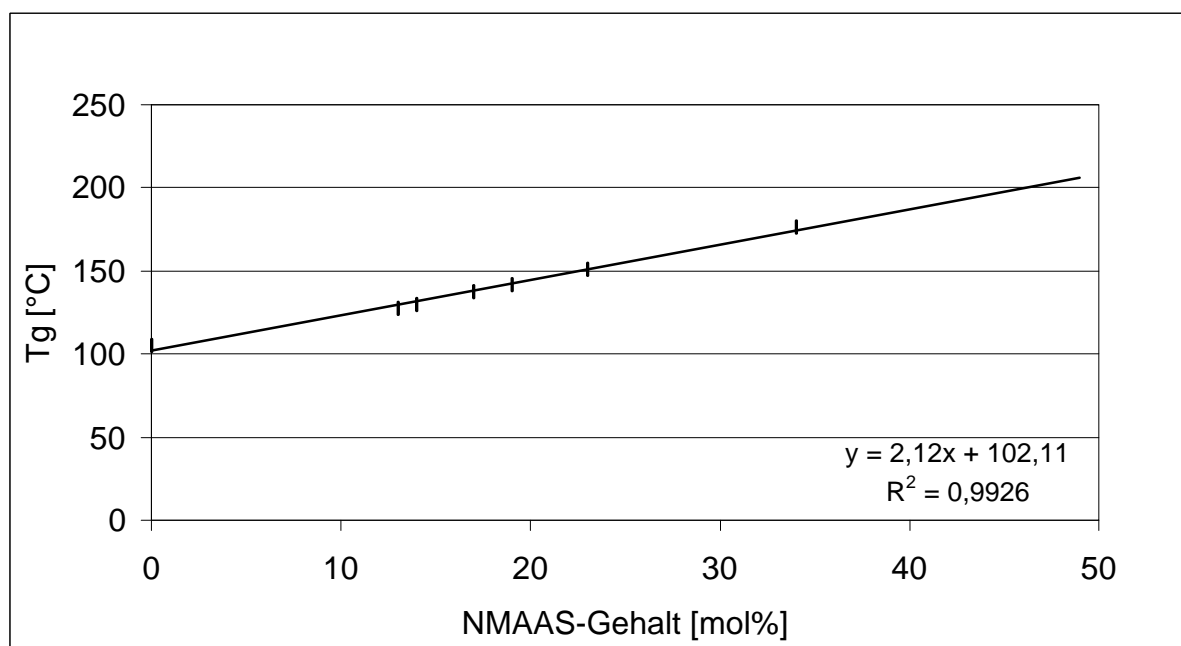


Abb. 37: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Saccharidgehalt bei NMAAS/AN-Copolymeren

Einen Anstieg der Glasübergangstemperatur mit zunehmendem Saccharidgehalt, aber auch gegenläufige Tendenzen hat *Hollmann* für N-Vinyl-Harnstoffderivate

verschiedener Saccharide festgestellt [2001]. Zurückgeführt hat *Hollmann* diese Tendenzen auf die Sperrigkeit der Saccharidreste, die zu unterschiedlichen Kettenbeweglichkeiten führen. So bewirken sperrige Saccharide mit steigendem Saccharidgehalt einen Anstieg der Glasübergangstemperatur (z. B. 3-Aminosaccharose), während es durch offenkettige Saccharide mit steigendem Saccharidgehalt zu einem Abfall der Glasübergangstemperatur kommt (z. B. 1-Amino-1-desoxy-lactitol, 1-Amino-1-desoxy-maltitol).

Die Glasübergangstemperatur von NMAAS-Homopolymeren konnte aufgrund der niedrigen Zersetzungstemperatur nicht experimentell bestimmt werden. Wird jedoch weiter eine lineare Zunahme der Glasübergangstemperatur bis zum Homopolymer vorausgesetzt, so ergibt sich eine hypothetische Glasübergangstemperatur von ca. 315°C für die Poly-NMAAS.

Zum anderen ist es möglich die Glasübergangstemperatur von Copolymeren rechnerisch mit Hilfe der Gleichung von *Gordon* und *Taylor* (Gl. 34) zu bestimmen [Gordon und Taylor, 1952]. In dieser Gleichung werden nicht die molaren Anteile der Comonomere im Polymer berücksichtigt, sondern deren Gewichtsanteile.

Werden die experimentell ermittelten Glasübergangstemperaturen der Copolymere gegen $(T_{g(AN)} - T_{g(Cop)}) \cdot (w_{(AN)}/w_{(Sac)})$ aufgetragen, so sollte sich eine Gerade ergeben, aus deren Steigung K und aus deren Achsenabschnitt die hypothetische Glasübergangstemperatur für Poly-NMAAS ($T_{g(Sac)}$) abgelesen werden kann (Abb. 38).

$$T_{g(Cop)} = K \cdot (T_{g(AN)} - T_{g(Cop)}) \cdot (w_{(AN)}/w_{(Sac)}) + T_{g(Sac)} \quad (34)$$

$w_{(Sac)}, w_{(AN)}$ = Gewichtsbruch der eingesetzten Monomere im Copolymer

$T_{g(Sac)}, T_{g(AN)}$ = Glasübergangstemperatur der Homopolymere

$T_{g(cop)}$ = Glasübergangstemperatur der entsprechenden Copolymere

K = $(\beta^s_{(AN)} - \beta^g_{(AN)}) / (\beta^s_{(Sac)} - \beta^g_{(Sac)})$; β = spez. Ausdehnungskoeffizient von Schmelze (s) und Glas (g)

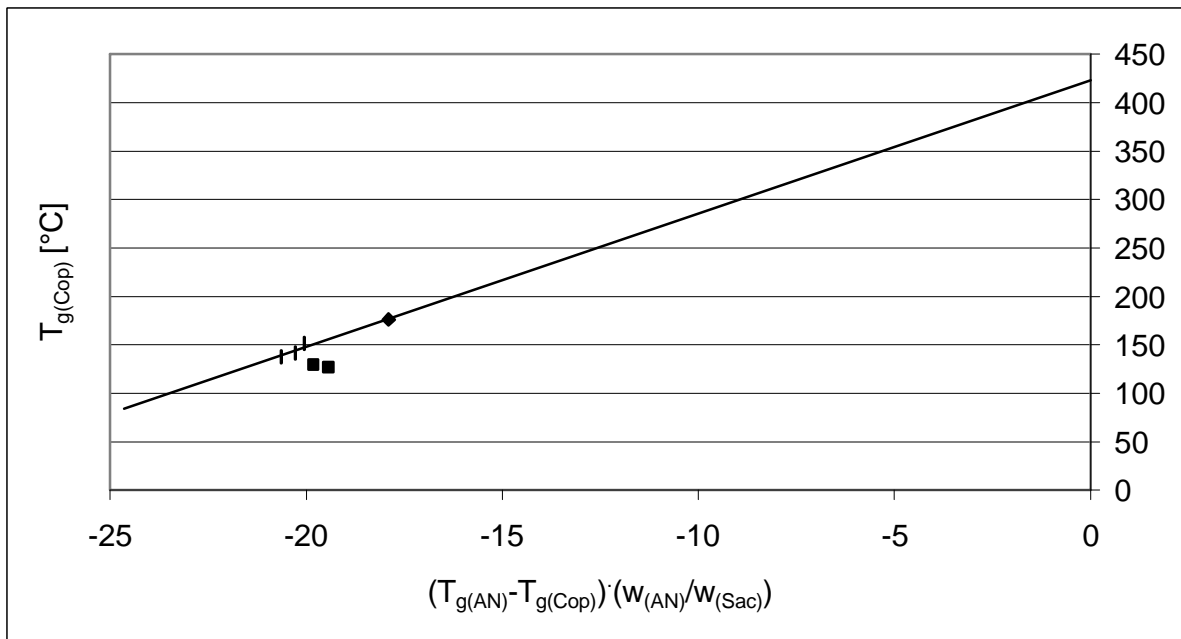


Abb. 38: Auftragung der *Gordon-Taylor*-Gleichung (Gl. 33)

Für die lineare Regression wurden die Werte für **Cop 9** und **Cop 16** nicht verwendet, so dass für sich für Poly-NMAAS eine Glasübergangstemperatur von ungefähr 420°C ergibt. Werden die Werte für **Cop 9** und **Cop 16** mit berücksichtigt, liegt der Wert bei $T_{g(Sac)} = 400^{\circ}C$. Allerdings liegen die Wertepaare in einem relativ kleinen Bereich der Abszisse, so dass es sich hier auch nur um eine eingeschränkte Aussage handelt.

Die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur ist allerdings von den Massenanteilen abhängig und daher nicht immer linear. Es kann zu konkaven oder konvexen Kurvenverläufen kommen, so dass nicht von einer allgemeinen Gültigkeit der *Gordon-Taylor*-Gleichung ausgegangen werden kann. Das nicht lineare Verhalten ist auf enthalpische Wechselwirkungen zurückzuführen, die hauptsächlich zwischen benachbarten Monomerbausteinen bestehen und somit sequenzabhängig sind.

Die hypothetische Glasübergangstemperatur für Poly-NMAAS sollte aber trotzdem im Bereich der Linearisierung der Abb. 35 und den Ergebnissen der *Gordon-Taylor*-Gleichung, also in einem Bereich zwischen 315°C und 420°C liegen.

Optisches Verhalten der NMAAS/AN-Copolymere

Werden die molaren Drehungen der synthetisierten NMAAS/AN-Copolymere gegen deren Zusammensetzung aufgetragen, so sollte sich eine lineare Abhängigkeit vom molaren optischen Drehwert zum Molanteil des Saccharids ergeben, wenn im Saccharidbaustein immer die gleiche Konformation vorliegt. Die ermittelten optischen Drehungen der NMAAS/AN-Copolymere sind in Tab. 17 zusammengefasst und in Abb. 39 grafisch dargestellt.

Tab. 17: Spezifische und molare optische Drehwerte der NMAAS/AN-Copolymere

Polymer	Copolymer- zusammensetzung^{a)} [mol%] NMAAS : AN	$[\alpha]_{20}^D$ [deg · cm ² · dag ⁻¹]	$[\Phi]_{20}^D$ [deg · cm ² · dmol ⁻¹]
Cop 5	74 : 26	25,56	77,40
Cop 14	42 : 58	31,09	53,44
Cop 15	23 : 77	27,33	25,72
Cop 19	17 : 83	18,70	13,42
Cop 21	56 : 44	24,88	57,42
P 7	100 : 0	20,31	83,13

a) ermittelt aus dem C/N-Verhältnis der CHN-Analyse

Wie aus den Abbildungen 39 zu erkennen ist, ist die Abweichung von der Linearität relativ deutlich. Besonders stark weichen die Werte für die Homopolymere von der Linearität ab. Dies bedeutet, dass die Saccharidmoleküle in den Copolymeren nicht die gleiche Konformation besitzen wie in den Homopolymeren. So wird die Konformation der NMAAS-Moleküle im Homopolymer stark durch die intramolekularen Wechselwirkungen der Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt. Dies wurde bereits in der Abbildung der energetischen Berechnung eines Ausschnittes des Homopolymers (Abb. 26) gezeigt, in der eine starke Verknäuelung des Polymers aufgrund von Wasserstoffbrücken zu erkennen ist. Mit zunehmendem Acrylnitrilanteil im Copolymer wird die Wechselwirkung der Saccharideinheiten untereinander immer geringer und sie können die für sich energetisch günstigste Konformation einnehmen, die dann gar nicht mehr oder kaum noch durch intramolekulare Wechselwirkungen der Wasserstoffbrückenbindungen beeinflusst wird. Veranschaulicht wurde dieses in Abb. 33, einem Ausschnitt aus einem statischen NMAAS/AN-Copolymer.

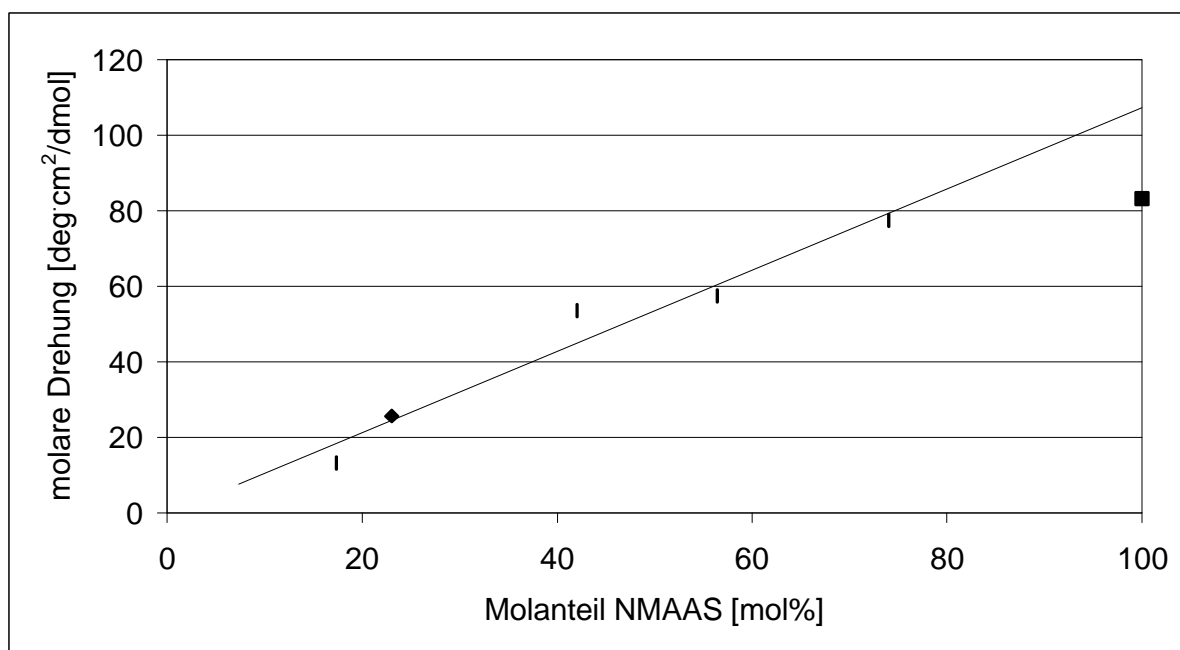


Abb. 39: Abhängigkeit der molaren optischen Drehwerte für NMAAS/AN-Copolymere vom Saccharidgehalt

6.2.1.3 Copolymerisationen mit N-Vinylpyrrolidon (NVP)

Nach den Copolymerisationen von NMAAS (**8**) mit Acrylamid und Acrylnitril sollten Copolymerisationen mit N-Vinylpyrrolidon (NVP) durchgeführt werden. N-Vinylpyrrolidon ist ein in Technik bei der Herstellung von Polymeren für den Kosmetikbereich häufig verwendetes Monomer. Für mögliche spätere Anwendung ist dieses Monomer daher von besonderem Interesse. Im Vergleich zu den bisher getesteten Comonomeren ist der sterische Anspruch von NVP bei der Polymerisation deutlich größer.

Die Copolymerisationen wurden unter den in Kap. 6.1 angegebenen allgemeinen Polymerisationsbedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse der Copolymerisationen sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tab. 18: Ergebnisse der Copolymerisation von NMAAS (8) mit NVP

Polymer	Masse NMAAS (8) im Feed [g (mmol)]	Masse NVP im Feed [g (mmol)]	Monomerverhältnis im Feed 8 : NVP	Ausbeute [g (%)]
Cop 24	0,5 (1,22)	0,54 (4,88)	1 : 4	0,39 (37,5)
Cop 25	0,5 (1,22)	0,81 (7,32)	1 : 6	0,51 (39,1)
Cop 26	0,5 (1,22)	1,22 (9,76)	1 : 8	0,73 (42,4)
Cop 45	0,5 (1,22)	0,13 (1,22)	1 : 1	0,21 (32,7)

Polymer	Copolymer- zusammensetzung ^{a)} [mol%] 8 : NVP	Molmasse \bar{M}_w [g/mol]	$[\alpha]_{20}^D$ [deg· cm ² · dag ⁻¹]	$[\Phi]_{20}^D$ [deg· cm ² · d mol ⁻¹]
Cop 24	38 : 62	408.000	26,84	41,74
Cop 25	30 : 70	499.000	20,83	25,57
Cop 26	19 : 81	528.000	27,07	21,05
Cop 45	40 : 60	333.000	36,00	58,93
P 7	100 : 0	---	20,31	83,13

a) ermittelt aus dem C/N-Verhältnis der CHN-Analyse

Aus den Ergebnissen in Tab. 18 ist zu erkennen, dass die Ausbeuten der Polymerisationen mit steigendem NVP-Anteil im Feed zunehmen. Die sterische Behinderung der Polymerisation wird also auch durch das größere NVP verringert. Die Ausbeuten bleiben mit Werten zwischen 30 und 45% jedoch eher im Bereich der Homopolymerisationen und damit deutlich unter denen der Copolymerisationen mit Acrylamid (ca. 80 %) und Acrylnitril (60 bis 85 %). Die Molmassen der Copolymerisationen liegen bei gleichen Reaktionsbedingungen (60°C) allerdings um eine Zehnerpotenz über denen der Homopolymerisationen.

Werden die molaren optischen Drehwerte der NMAAS/NVP-Copolymere entsprechend den NMAAS/AN-Copolymere über die Copolymerzusammensetzung aufgetragen (Abb. 40), so ergibt auch hier keine lineare Abhängigkeit. Die Konformation der NMAAS/NVP-Copolymere wird also ebenfalls durch die intramolekularen Wechselwirkungen der Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt.

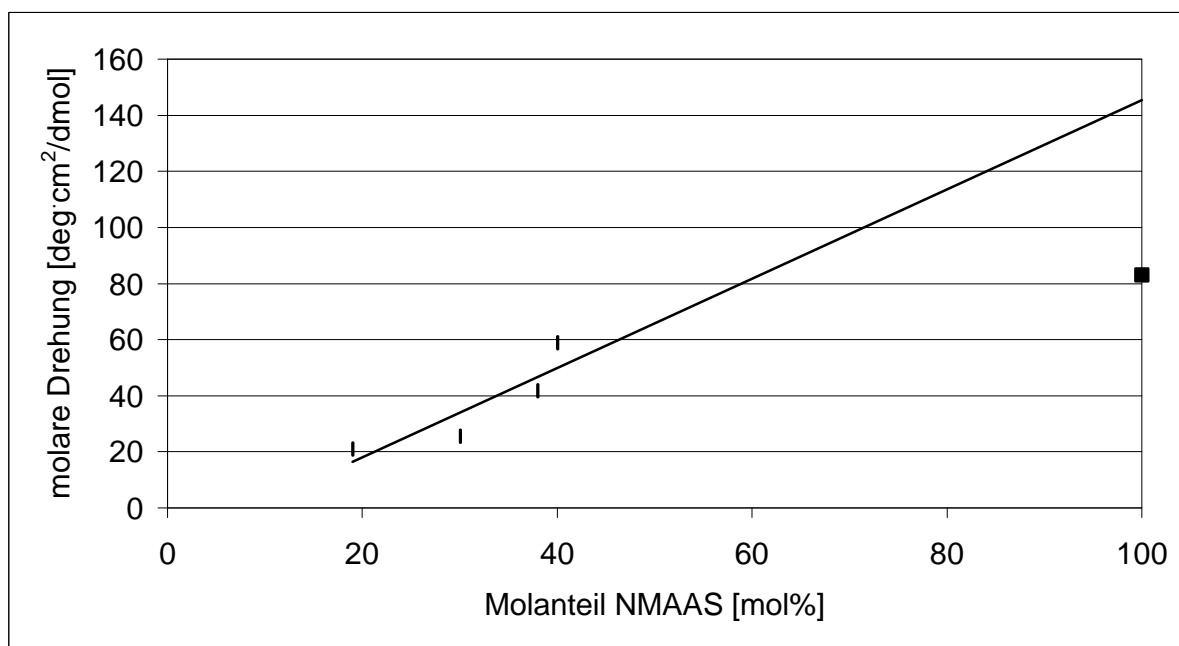


Abb. 40: Abhängigkeit der molaren optischen Drehwerte für NMAAS/NVP-Copolymere vom Saccharidgehalt

6.2.2 Copolymerisationen von IEMAS (9)

Neben den Copolymerisationen der NMAAS (8) wurden Copolymerisationen mit IEMAS (9) durchgeführt. Dabei wurden, ausgehend von den Ergebnissen der Copolymerisationen der NMAAS, die beiden Comonomere Acrylnitril und N-Vinylpyrrolidon gewählt. Für die beiden unterschiedlichen Systeme wurden zum einen die Copolymerisationsparameter und zum anderen die Abhängigkeit des molaren optischen Drehwertes vom Saccharidanteil im Copolymer bestimmt. Des Weiteren wurde für das IEMAS/AN-Copolymersystem die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Saccharidgehalt ermittelt.

6.2.2.1 Copolymerisationen mit Acrylnitril (AN)

Im Gegensatz zur NMAAS (8) befindet sich in der IEMAS (9) die reaktionsfähige Doppelbindung nicht in unmittelbarer Nähe zum Saccharid, sondern ist durch einen Spacer von ihr getrennt. Es sollten daher im Copolymerisationsverhalten deutliche Unterschiede auftreten.

Bestimmung der Copolymerisationsparameter sowie Q- und e-Werte für IEMAS/AN-Copolymere

Zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter sowie Q- und e-Werte für das IEMAS/AN-System wurden Copolymerisationen mit unterschiedlichen Feedzusammensetzungen durchgeführt. Dafür wurden 0,5 g (1,0 mmol) IEMAS (9) mit den in Tab. 19 angegebenen Mengen an Acrylnitril bei 60°C in Wasser polymerisiert, wobei die Reaktionen nach zwei bis drei Stunden abgebrochen wurden um niedrige Umsätze zu erzielen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

Tab. 19: Ergebnisse der Copolymerisation von IEMAS (9) mit Acrylnitril (AN) bei verschiedenen Monomierzusammensetzungen

Polymer ^{a)}	AN im Feed [g (mmol)]	Monomerverhältnis im Feed [mol%] IEMAS : AN	Ausbeute [Gew.-%]	Copolymer- zusammensetzung [mol%] IEMAS : AN ^{b)}
Cop 37	0,478 (9,00)	10 : 90	12,9	41,1 : 58,9
Cop 38	0,265 (4,00)	20 : 80	10,4	49,9 : 50,1
Cop 39	0,124 (2,33)	30 : 70	11,2	54,9 : 45,1
Cop 40	0,080 (1,50)	40 : 60	12,6	61,5 : 38,5
Cop 41	0,053 (1,00)	50 : 50	10,2	67,3 : 32,7
Cop 42	0,035 (0,67)	60 : 40	12,3	74,1 : 25,9
Cop 43	0,023 (0,43)	70 : 30	11,8	78,0 : 22,0
Cop 44	0,013 (0,25)	80 : 20	11,2	95,4 : 4,6

^{a)} Die Copolymerisationen wurden mit 0,5 g (1,0 mmol) IEMAS in Wasser bei 60°C mit 1 mol% Na₂S₂O₈ als Radikalstarter durchgeführt.

^{b)} Aus dem C/N-Verhältnis der Elementaranalyse ermittelt

Die Analysen der Copolymerisationen zeigen im Vergleich zu den Copolymerisationen von NMAAS mit AN auf den ersten Blick die erwarteten Ergebnisse. So wird bei gleicher Feedzusammensetzung deutlich mehr IEMAS in die Copolymere eingebaut, als dies bei den NMAAS/AN-Copolymeren der Fall war, was auch hier auf eine höhere Reaktivität der IEMAS (9) hindeutet.

Die Copolymerisationsparameter wurden über die Monomerenzusammensetzung im Feed und durch die Zusammensetzung der Copolymere durch Linearisierung nach den Methoden von *Fineman-Ross* sowie *Kelen-Tüdös* ermittelt (Kap. 5, Gl. 6 – 8). Für die Berechnung der Copolymerisationsparameter wurde der Wert für **Cop 44** nicht mit berücksichtigt, da der in der CHN-Analyse ermittelte Wert für den Saccharidanteil im Copolymer augenscheinlich viel zu hoch liegt. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 20 aufgeführt. Die für die Berechnung der Q- und e-Werte von IEMAS (9) notwendigen Q- und e-Werte für AN ($Q_2 = 0,48$, $e_2 = 1,23$) wurden der Literatur entnommen [Greenley, 1989].

Tab. 20: Verschieden ermittelte Copolymerisationsparameter (*Fineman-Ross*, *Kelen-Tüdös*) der IEMAS (9) und Acrylnitril, sowie die Q- und e-Werte des Saccharidmonomers (9)

linearisierte Copolymerisations- gleichung	r_1 IEMAS (9)	r_2 Acrylnitril	Q ₁ -Wert IEMAS (9)	e ₁ -Wert IEMAS (9)
Fineman-Ross ^{a)}	1,16	0,06	0,91	-0,30
Kelen-Tüdös	1,19	0,08	1,06	-0,40

Index 1 = IEMAS (9), Index 2 = Acrylnitril

^{a)} Werte nur aus Gleichung 6

Die Copolymerisation von IEMAS (9) mit AN zeigt folgendes Ergebnis: Der Copolymerisationsparameter r_2 für AN ist annähernd Null, dies bedeutet, dass das Makroradikal M_2 fast ausschließlich mit dem Monomer M_1 reagiert; es wird also das Kreuzwachstum bevorzugt. Da der Parameter r_1 für die IEMAS (9) größer als eins ist, wird vom Makroradikal M_1 das Homowachstum bevorzugt, was zu einer vermehrten Reaktion mit dem Monomer M_1 führt (Abb. 41). Dies ist ein deutlicher Unterschied zum NMAAS/AN-System, in dem beide Monomere das Kreuzwachstum bevorzugt haben. Die höhere Reaktivität des Saccharidmonomers ist, ebenso wie bei der Homopolymerisation, auf den größeren Abstand der reagierenden Doppelbindung zum Saccharidrest zurückzuführen, da die sterischen Behinderungen während der Polymerisation deutlich geringer sind (vgl. Kap. 6.2.1.2).

Im Copolymerisationsdiagramm dürfte sich aufgrund der Copolymerisationsparameter kein Schnittpunkt mit der Diagonalen ergeben. Für ein Monomerengemisch von 50 : 50 im Feed errechnet sich nach beiden Linearisierungsmethoden ein IEMAS-Anteil von 67 % im entstehenden Copolymer. Für die Technik bedeutet dieses Ergebnis, da aufgrund der Copolymerisationsparameter die IEMAS zum Homowachstum neigt und Acrylnitril ausschließlich das Kreuzwachstum bevorzugt, dass bei der Polymerisation ständig Saccharidmonomer nachdosiert werden muss um ein einheitliches Polymer zu erhalten. Das Saccharid wird in der Polymerisation deutlich schneller verbraucht. Bei der Copolymerisation von NMAAS (8) mit AN war dies nicht der Fall, da es im Copolymerisationsdiagramm einen Schnittpunkt mit der Diagonalen gab und da beide Monomere das Kreuzwachstum bevorzugten. Die Ergebnisse sind grafisch in Abb. 42 dargestellt.

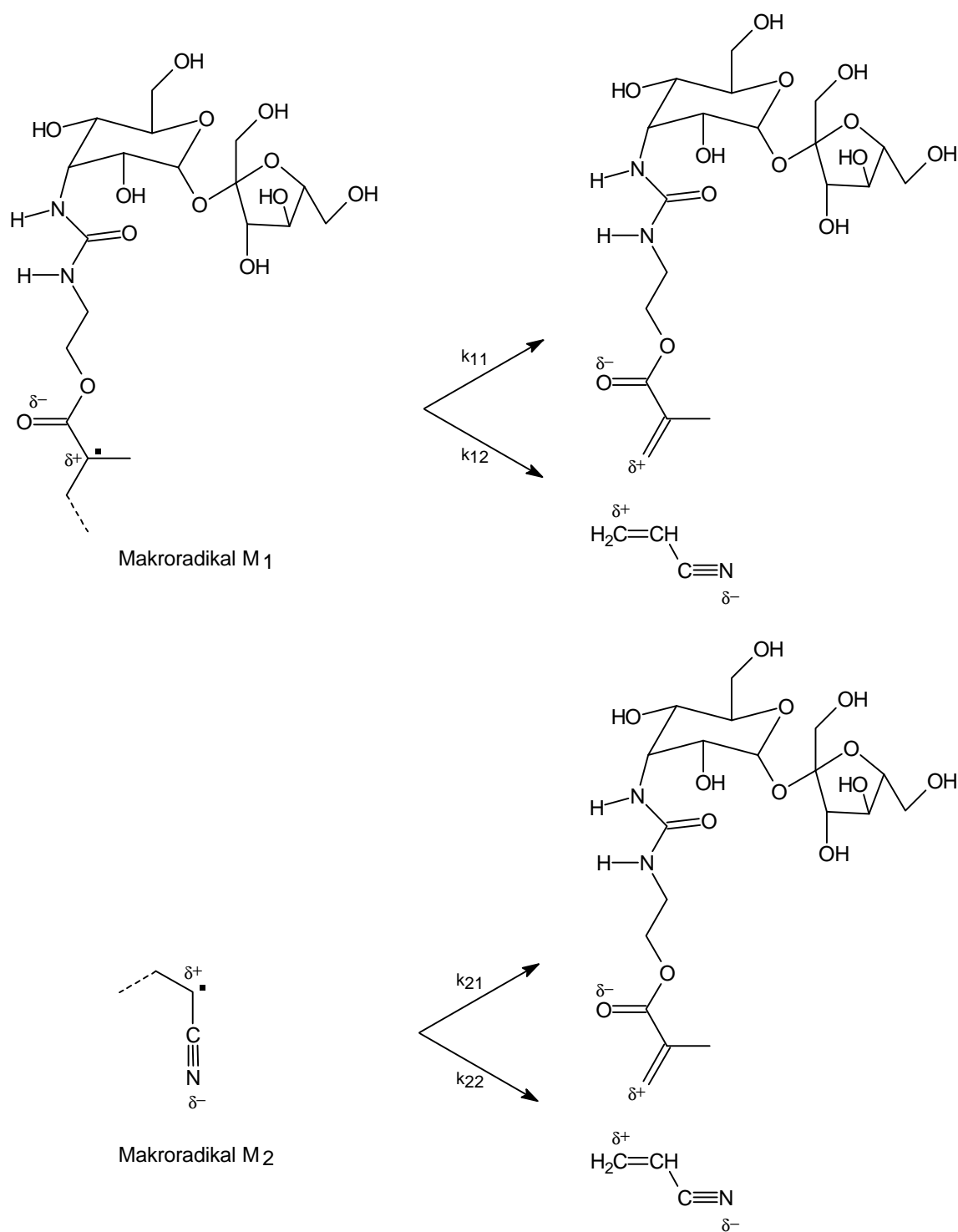


Abb. 41: Schematische Darstellung des IEMAS/AN-Systems mit relativen Polaritäten

Der Q-Wert (0,98, Tab. 20) für die IEMAS (**9**) besagt, dass es sich um ein Monomer handelt, dessen entstehendes Radikal eine relativ hohe Resonanzstabilität besitzt. Die Radikale sind daher vergleichsweise stabil und energiearm. Der Q-Wert liegt damit im Bereich konventioneller Methacrylsäureester (z. B.: EMA: 0,76, PMA: 0,97)

[Greenley, 1989]. Gleichzeitig weist der negative e -Wert auf eine Elektronendonorverbindung hin. Die in der Literatur publizierten e -Werte für Methacrylsäureester (z. B.: EMA: 0,17, PMA: 0,10) [Greenley, 1989] weisen diese jedoch als schwache Elektronenakzeptorverbindungen aus. Das einzige im Q- und e-Schema aufgeführte Methacrylsaccharid (N-Methacrylglucamin) wird allerdings ebenfalls als Elektronenakzeptorverbindung ($e = -0,16$) charakterisiert. Der Saccharidrest scheint trotz seines relativ großen Abstandes zur reagierenden Doppelbindung einen Einfluss auf die Elektronenaffinität zu besitzen. Zum anderen muss auch hier wieder darauf hingewiesen werden, dass im Q- und e-Schema sterische Effekte nicht berücksichtigt werden.

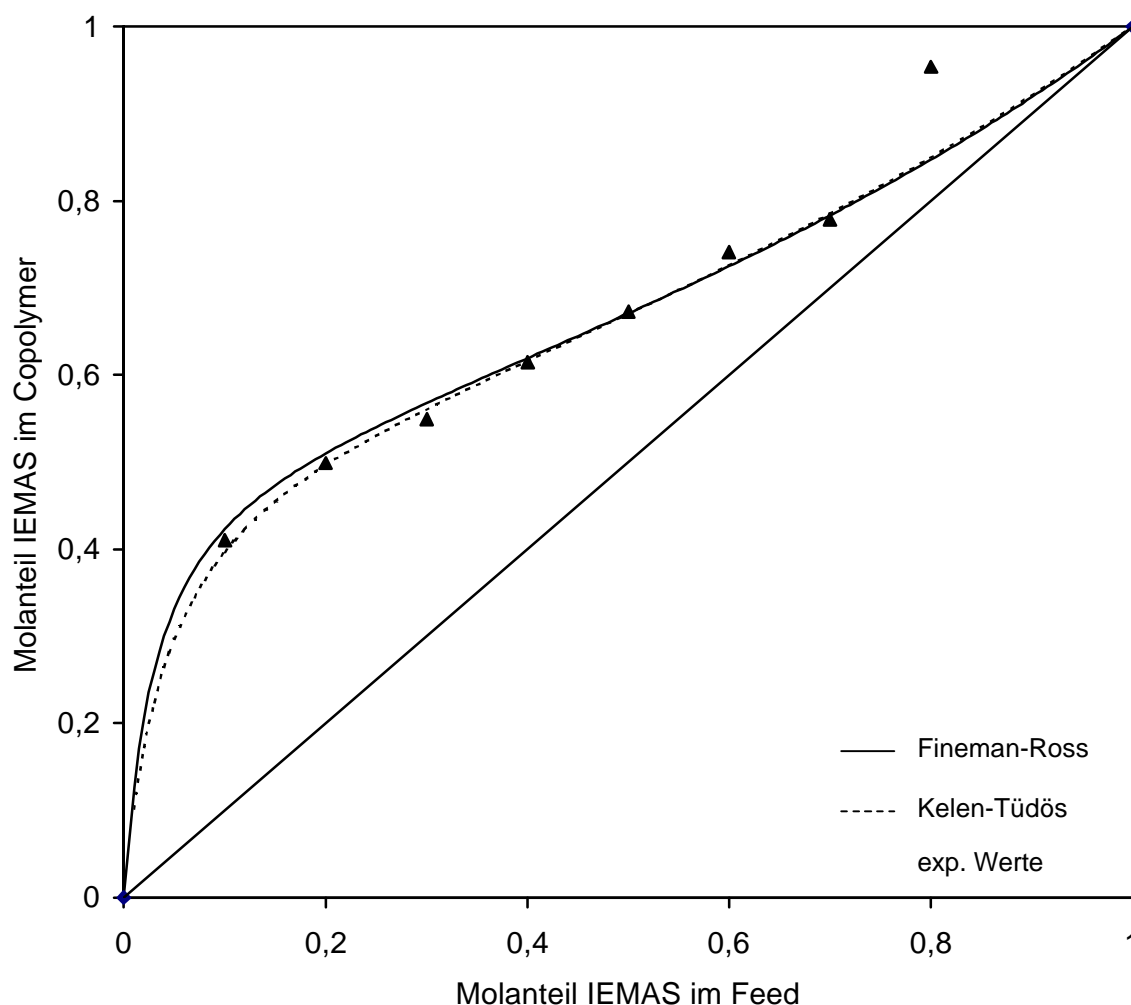


Abb. 42: Copolymerisationsdiagramm des IEMAS/AN-Systems. Die Kurven wurden über die Copolymerisationsparameter aus Tab. 20 berechnet.

Thermisches Verhalten der IEMAS/AN-Copolymere

Von den zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter synthetisierten Copolymeren **Cop 37** bis **Cop 43** wurden mittels DSC-Analyse die Glasübergangstemperaturen (T_g) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 21 numerisch und in Abb. 43 grafisch dargestellt.

Tab. 21: Numerische Darstellung der Glasübergangstemperaturmessungen

Polymer	Copolymer- zusammensetzung ^{a)} [mol%] IEMAS : AN	Glasübergangs- temperatur T_g [°C]
PAN	0 : 100,0	105,0
Cop 37	41,1 : 58,9	129,7
Cop 38	49,9 : 50,1	138,0
Cop 39	54,9 : 45,1	143,9
Cop 40	61,5 : 38,5	143,3
Cop 42	74,1 : 25,9	151,4
Cop 43	78,0 : 22,0	155,2
P5	100,0 : 0	169,7

^{a)} Ermittelt aus dem C/N-Verhältnis der CHN-Analyse

Die Glasübergangstemperatur T_g von reinem Polyacrylnitril (PAN) liegt bei 105°C [Peyser, 1989]. Der Einbau von IEMAS (**9**) bewirkt ebenso wie der Einbau von NMAAS (**8**) (vgl. Kap. 6.2.1.2) eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur, da die Flexibilität und Rotation der Polymerhauptkette durch das sehr voluminöse und polare Saccharidmonomer deutlich eingeschränkt werden (vgl. Kap. 5.2.4). Der Anstieg der Glasübergangstemperatur ist in diesem Fall allerdings deutlich geringer. So bewirkt der Einbau von 41 mol% IEMAS (**9**) eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur von ungefähr 25°C. Für die gleiche Erhöhung werden aber nur ungefähr 14 mol% NMAAS (**8**) benötigt. Eine mögliche Erklärung für diese Tatsache ist, dass in der IEMAS (**9**) im Vergleich zur NMAAS (**8**) der Saccharidrest im Polymer durch die Harnstoffgruppe und die Ethyleinheit deutlich weiter von der Polymerhauptkette entfernt ist, so dass die Rotation der Polymerhauptkette weit weniger eingeschränkt ist als in den NMAAS/AN-Copolymeren. Diese Ergebnisse haben sich bereits in der Homopolymerisation abgezeichnet (Kap. 6.1.1 und Kap. 6.1.2), bei der aufgrund der größeren Flexibilität der IEMAS-Monomere eine deutlich

höhere Ausbeute und mittlere Molmasse zugänglich waren, da es zu einer geringeren Verknäuelung der Polymere kam. Zum anderen ist aufgrund des größeren Abstandes des Saccharidrestes zur Polymerhauptkette die Rotation des Saccharidrestes ebenfalls deutlich weniger eingeschränkt, so dass die IEMAS/AN-Copolymere insgesamt wesentlich flexibler als die NMAAS/AN-Copolymere sind und damit niedrigere Glasübergangstemperaturen besitzen.

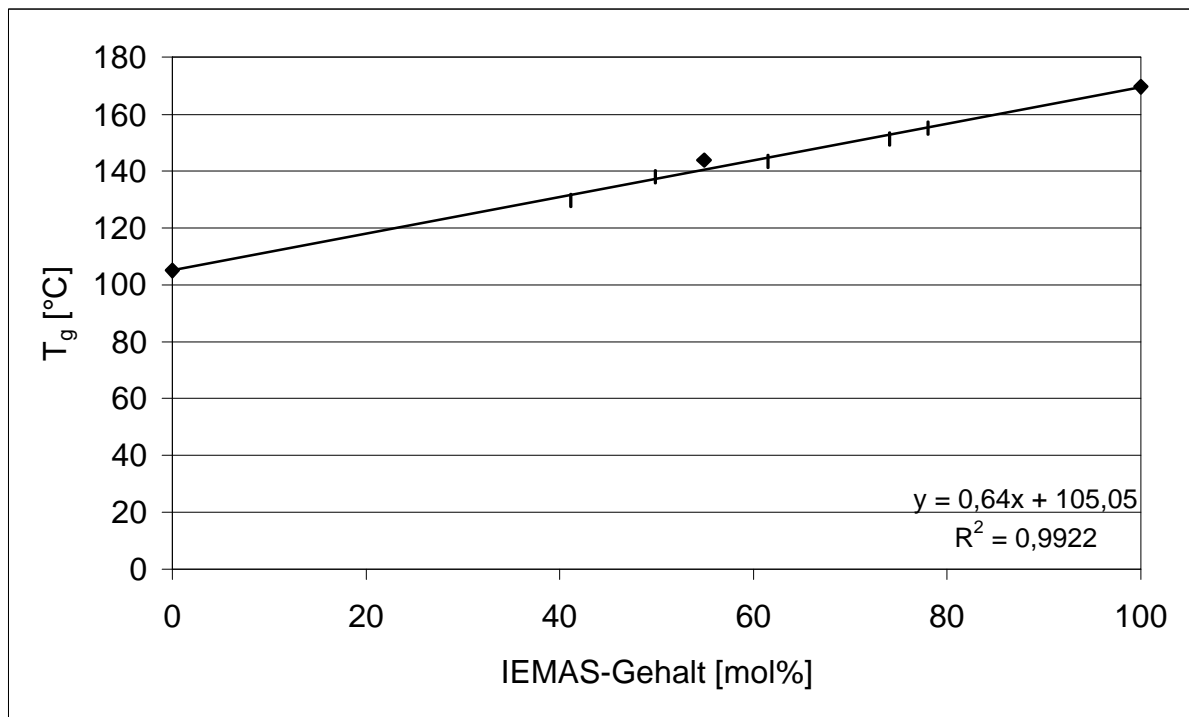


Abb. 43: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur T_g vom IEMAS-Anteil im Copolymer

Ausgehend von den gemessenen T_g -Werten wurde in dieser Arbeit die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Saccharidgehalt mit Hilfe bekannter mathematischer Lösungsansätze untersucht. Dazu wurden die Gleichungen von *Fox*, *Johnston* und *Barton* gewählt. Im Gegensatz zu den NMAAS/AN-Copolymeren bietet sich eine theoretische Betrachtung der Ergebnisse hier an, da Glasübergangstemperaturen sowohl für das IEMAS-Homopolymer als auch für ein Copolymer mit einem Molanteil von jeweils 50 % vorliegen. Diese Werte hätten für die NMAAS/AN-Copolymere nur abgeschätzt werden können.

Die *Fox*-Gleichung (Gl. 35) berücksichtigt dabei die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Massenanteil der beiden Comonomere, ohne dabei auf die Mikrostruktur der Copolymere näher einzugehen [Fox, 1956].

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g,1}} + \frac{w_2}{T_{g,2}} \quad (35)$$

mit:

- w_1, w_2 = Massenanteil von IEMAS und AN
 $T_{g,1}, T_{g,2}$ = Glasübergangstemperatur der entsprechenden Homopolymere
 Index 1 = IEMAS
 Index 2 = Acrylnitril.

Die *Johnston*-Gleichung (Gl. 36) berücksichtigt neben den Massenanteilen auch die Reaktivitätsraten der Comonomere zur Berechnung der Glasübergangstemperaturen und bezieht dadurch die Mikrostruktur der Polymere in die Berechnung mit ein [Johnston, 1973].

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1 \cdot P_{11}}{T_{g,1}} + \frac{w_2 \cdot P_{22}}{T_{g,2}} + \frac{w_1 \cdot P_{12} + w_2 \cdot P_{21}}{T_{g,12}} \quad (36)$$

mit:

$$\frac{1}{P_{12}} = \frac{1}{1 - P_{11}} = 1 + r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

und

$$\frac{1}{P_{21}} = \frac{1}{1 - P_{22}} = 1 + r_2 \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]}$$

- $T_{g,12}$ = experimentell bestimmte Glasübergangstemperatur des Copolymers mit einem Molanteil von jeweils 50 mol% ($T_{g,12} = 138^\circ\text{C}$)
 $[M_1], [M_2]$ = Konzentrationen der beiden Monomere in der Reaktionslösung
 P_{ij} = Wahrscheinlichkeit für die Diade aus den beiden Monomeren i und j

Die *Barton*-Gleichung (Gl. 37) schließlich berücksichtigt zusätzlich die möglichen Rotationen (α_{ij}) aller Bindungen mit Ausnahme der Wasserstoffbindungen für die unterschiedlichen Diaden [Barton, 1970].

$$T_g = n'_{11} \cdot T_{g,1} + n'_{22} \cdot T_{g,2} + (n'_{12} + n'_{21}) \cdot T_{g,12} \quad (37)$$

mit:

$$n'_{ij} = \frac{n_{ij} \cdot a_{ij}}{\sum_i \sum_j n_{ij} \cdot a_{ij}}$$

$$n_{11} = r_1 \cdot X / (2 + r_1 \cdot X + r_2 / X)$$

$$n_{22} = (r_2 / X) / (2 + r_1 \cdot X + r_2 / X)$$

$$n_{12} = n_{21} = 1 / (2 + r_1 \cdot X + r_2 / X)$$

$$X = [M_1] / [M_2]$$

Für die verschiedenen Diaden ergeben sich die Bindungsrotationen α zu $\alpha_{11} = 68$ (M_1M_1), $\alpha_{22} = 6$ (M_2M_2) und $\alpha_{12} = \alpha_{21} = 37$ (M_1M_2). Für die nach *Fox*, *Johnston* und *Barton* berechneten Glasübergangstemperaturen ergeben sich die in Abbildung 44 dargestellten Kurven.

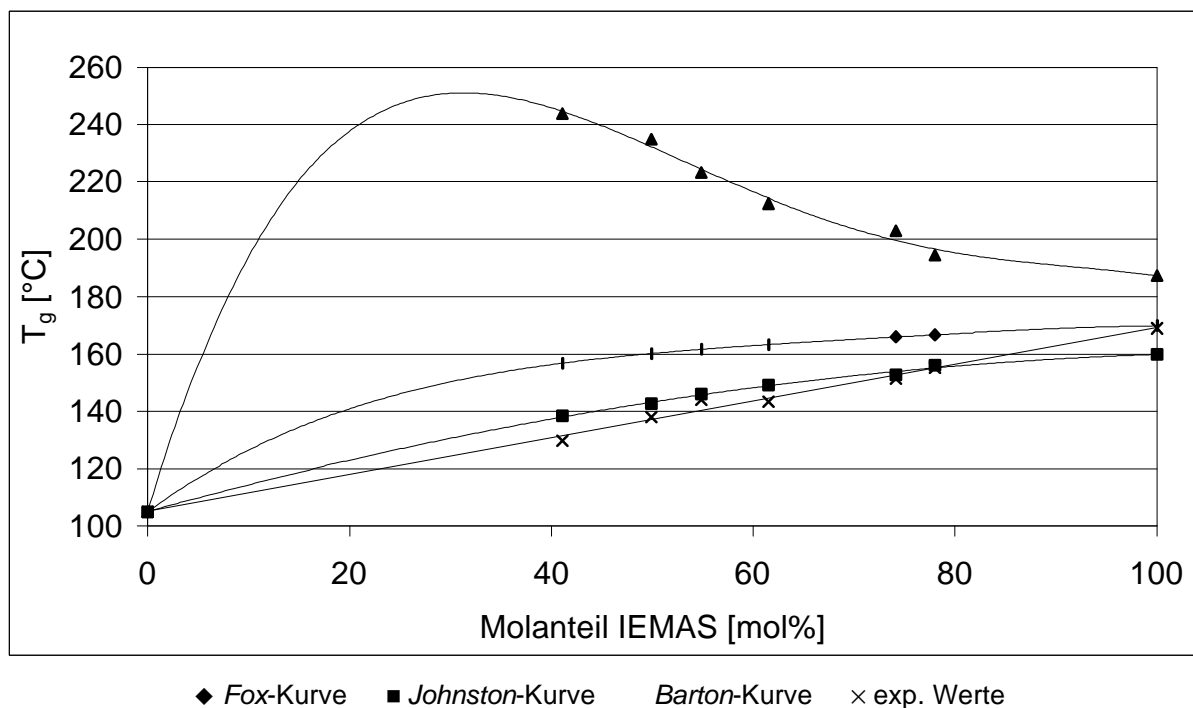


Abb.44: Vergleich der experimentell bestimmten Werte der Glasübergangstemperatur mit den Ergebnissen der *Fox*-, *Johnston*- und *Barton*-Gleichung

Werden die experimentell bestimmten Werte der Glasübergangstemperaturen mit den Ergebnissen der *Fox*-, *Johnston*- und *Barton*-Gleichungen verglichen, so ist festzustellen, dass die *Johnston*-Gleichung die tatsächlichen Ergebnisse am besten widerspiegelt, während die *Barton*-Gleichung das Ergebnis nicht einmal annäherungsweise beschreibt. Zur theoretischen Berechnung von Glasübergangstemperaturen eines IEMAS/AN-Copolymers sollte also der mathematische Ansatz von *Johnston* gewählt werden.

Dieses Ergebnis zeigt zum einen, dass die Mikrostruktur der Copolymere einen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur hat. Zum anderen aber auch, dass die Glasübergangstemperatur unabhängig von den möglichen Rotationen innerhalb der Copolymere ist. Die Copolymere scheinen also aufgrund der sterischen Behinderungen der Saccharidreste in ihren Rotationen eingeschränkt zu sein.

Optisches Verhalten der IEMAS/AN-Copolymere

Besitzt der Saccharidbaustein im Copolymer immer die gleiche Konformation, so sollten die molaren optischen Drehwerte der IEMAS/AN-Copolymere linear vom Saccharidgehalt abhängig sein. Die ermittelten spezifischen und molaren optischen Drehwerte der entsprechenden Copolymere sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Tab. 22: Spezifische und molare optische Drehwerte der IEMAS/AN-Copolymere

Polymer	Copolymer- zusammensetzung ^{a)} [mol%] IEMAS : AN	$[\alpha]_{20}^D$ [deg · cm ² · dag ⁻¹]	$[\Phi]_{20}^D$ [deg · cm ² · d mol ⁻¹]
Cop 27	35 : 65	28,84	49,83
Cop 39	55 : 45	29,13	79,40
Cop 40	62 : 38	29,02	88,63
Cop 42	74 : 26	30,42	111,93
Cop 43	78 : 22	30,63	118,62
P8	100 : 0	31,78	157,82

^{a)} Ermittelt aus dem C/N-Verhältnis der CHN-Analyse

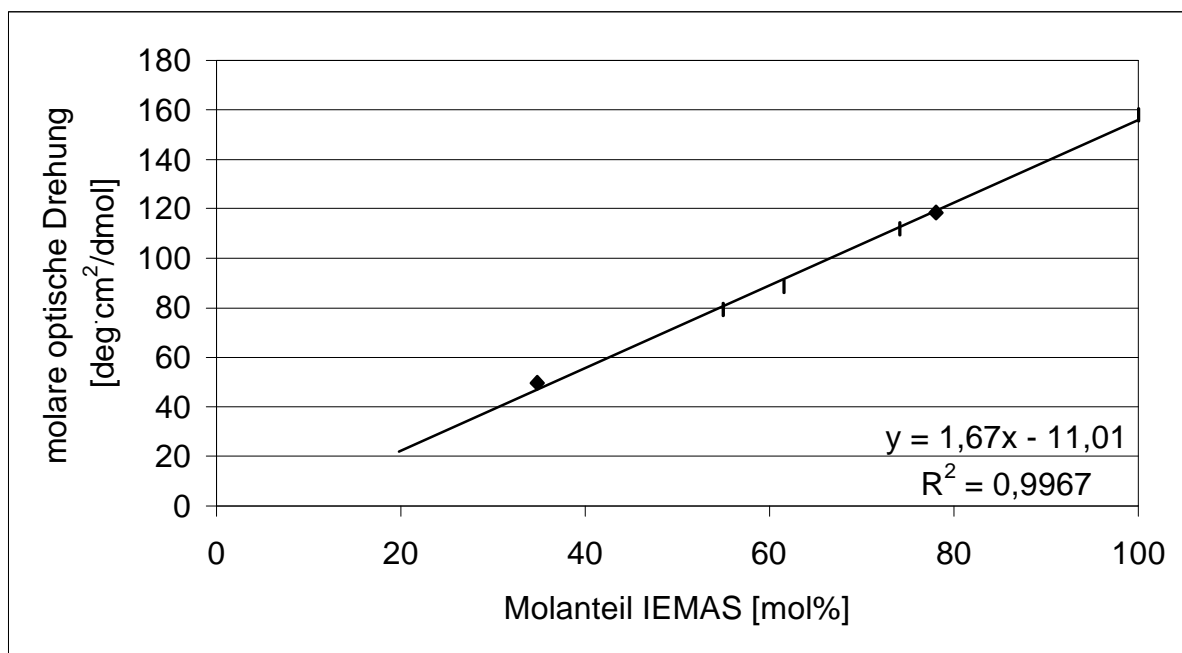


Abb. 45: Abhängigkeit der molaren optischen Drehwerte vom Saccharidgehalt in IEMAS/AN-Copolymeren

Für die Abhängigkeit der molaren optischen Drehung $[\Phi]_{20}^D$ ergibt sich danach mathematisch:

$$[\Phi]_{20}^D = 1,67 \cdot n_{\text{IEMAS}} - 11,0.$$

Wie die Abbildungen 45 verdeutlichen, ist die lineare Abhängigkeit der molaren optischen Drehwerte vom Saccharidgehalt für die IEMAS/AN-Copolymere annähernd gegeben. Dies bedeutet, dass die Saccharidbausteine in den Copolymeren die gleiche Konformation aufweisen wie im Homopolymer. Im Vergleich zu den NMAAS-Copolymeren (Kap. 6.2.1.2) ist dies ein deutlicher Unterschied. In diesen Copolymeren besaßen die Saccharideinheiten je nach Saccharidanteil im Copolymer unterschiedliche Konformationen, da diese durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen stark beeinflusst werden.

6.2.2.2 Copolymerisationen mit N-Vinylpyrrolidon (NVP)

Neben den Copolymerisationen von IEMAS (9) mit Acrylnitril sollte auch das Copolymerisationsverhalten der IEMAS gegenüber N-Vinylpyrrolidon untersucht werden. Dazu wurden zum einen die Copolymerisationsparameter für das IEMAS/NVP-System untersucht und zum anderen die Abhängigkeit der molaren optischen Drehung zum Saccharidgehalt im Copolymer betrachtet.

Bestimmung der Copolymerisationsparameter für das IEMAS/NVP-System

Nach der Bestimmung der Copolymerisationsparameter für das IEMAS/AN-Copolymerisationssystem sollten die Copolymerisationsparameter für Copolymere von IEMAS (9) mit N-Vinylpyrrolidon (NVP) bestimmt werden. Dazu wurden entsprechend den anderen Copolymerisationen Reaktionen mit 0,5 g (1,0 mmol) IEMAS und den in Tab. 23 angegebenen Mengen NVP bei 60°C in Wasser durchgeführt. Die Reaktionen wurden zum Erreichen kleiner Umsätze nach Reaktionszeiten zwischen 2,5 und 3,5 Stunden abgebrochen. Die Ergebnisse der Copolymerisationen sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

Tab. 23: Ergebnisse der Copolymerisation von IEMAS (9) mit N-Vinylpyrrolidon (NVP) bei verschiedenen Monomerzusammensetzungen

Polymer ^{a)}	NVP im Feed [g (mmol)]	Monomerverhältnis im Feed [mol%] IEMAS : NVP	Ausbeute [Gew.-%]	Copolymer- zusammensetzung [mol%] IEMAS : NVP ^{b)}
Cop 29	1,000 (9,00)	10 : 90	11,3	25,0 : 75,0
Cop 30	0,444 (4,00)	20 : 80	10,6	31,9 : 68,1
Cop 31	0,259 (2,33)	30 : 70	9,9	42,7 : 57,3
Cop 32	0,167 (1,50)	40 : 60	10,6	46,6 : 53,4
Cop 33	0,111 (1,00)	50 : 50	12,3	59,3 : 40,7
Cop 34	0,074 (0,67)	60 : 40	11,5	68,1 : 31,9
Cop36	0,028 (0,25)	80 : 20	10,7	81,1 : 18,9

^{a)} Die Copolymerisationen wurden mit 0,5 g (1,0 mmol) IEMAS in Wasser bei 60°C mit 1 mol% Na₂S₂O₈ als Radikalstarter durchgeführt.

^{b)} Aus dem C/N-Verhältnis der Elementaranalyse ermittelt

Aus diesen Ergebnissen lassen sich die Copolymerisationsparameter durch Linearisierungen mit Hilfe der *Fineman-Ross*- bzw. *Kelen-Tüdös*-Gleichung bestimmen (Gl. 6 und 8). Die Ergebnisse sind in Tabelle 24 numerisch und in Abbildung 46 grafisch dargestellt.

Tab. 24: Ermittelte Copolymerisationsparameter für das IEMAS/NVP-System

linearisierte Copolymerisations- gleichung	r_1 IEMAS (9)	r_2 N-Vinylpyrrolidon
Fineman-Ross	0,92	0,31
Kelen-Tüdös	0,92	0,32

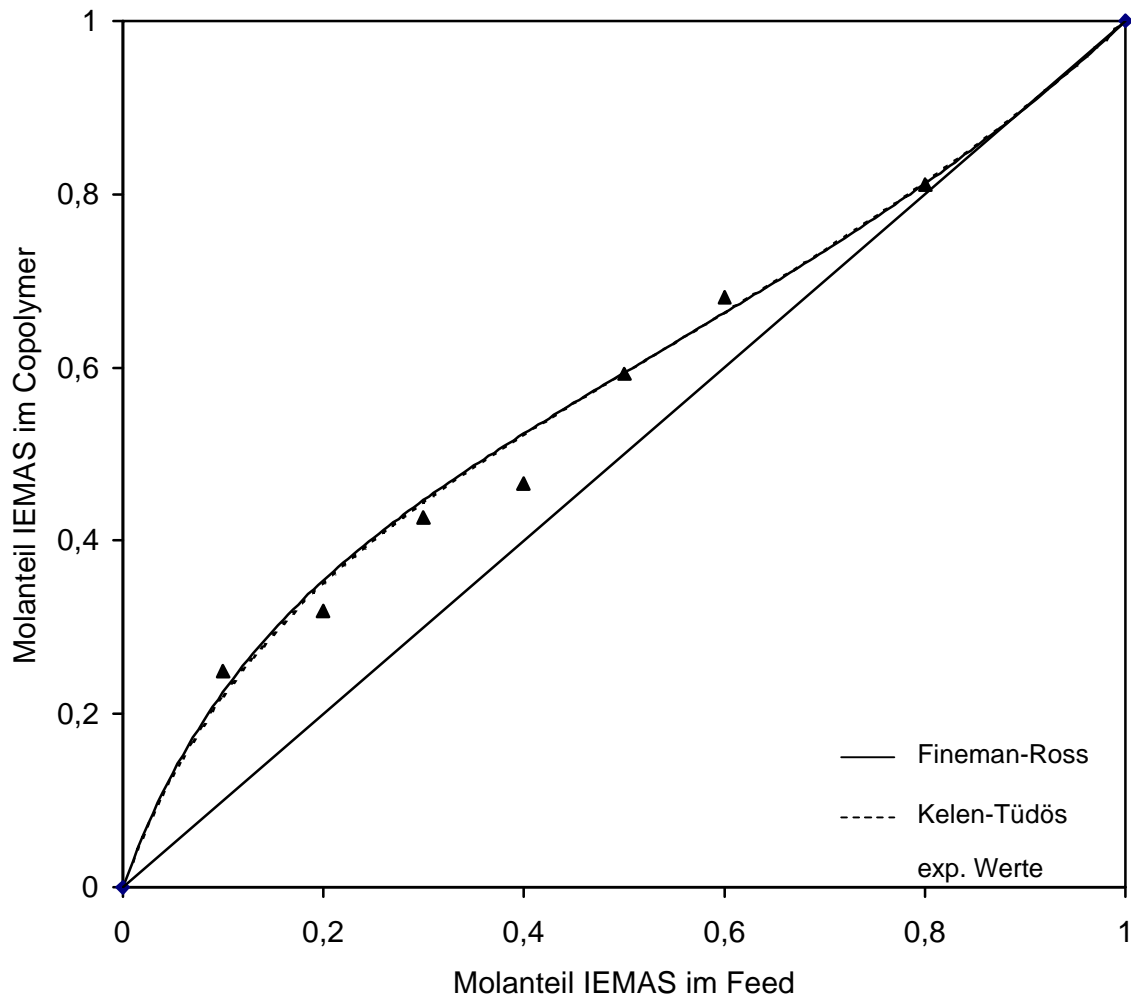


Abb. 46: Copolymerisationsdiagramm des IEMAS/NVP-Systems. Die Kurven wurden über die Copolymerisationsparameter nach Tab. 24 berechnet.

Für das Copolymerisationssystem IEMAS/NVP zeigt sich im Vergleich zum IEMAS/AN-System, dass die Differenz der Copolymerisationsparameter bei weitem nicht so groß ist. So liegt der Copolymerisationsparameter für das IEMAS-Radikal in diesem System mit einem Wert von $r_1 = 0,92$ knapp unter eins, was bedeutet, dass das Radikal nahezu in gleichen Maßen zum Homo- und Kreuzwachstum neigt. Im IEMAS/AN-System wurde vom IEMAS-Radikal das Homowachstum eindeutig bevorzugt. Von den NVP-Radikalen wird hingegen eindeutig das Kreuzwachstum bevorzugt ($r_2 = 0,32$). Im Vergleich zum IEMAS/AN-System liegt dieser Wert jedoch verhältnismäßig hoch. Das AN-Radikal weist hier nur einen Copolymerisationsparameter von $r_2 = 0,07$ auf. Vom NVP-Radikal wird hingegen im Vergleich zum AN-Radikal sehr viel häufiger auch das Homowachstum bevorzugt. Die beiden Copolymerisationsparameter führen dazu, dass sich im Copolymerisationsdiagramm ein Schnittpunkt mit der Diagonalen, also eine azeotrope Zusammensetzung ergibt. Diese für die Technik interessante Zusammensetzung ergibt sich bei einem Molverhältnis von IEMAS (9) : NVP von 89,0 : 11,0 (über die r -Werte nach *Fineman* und *Ross*) bzw. 89,9 : 10,1 (über die r -Werte nach *Kelen* und *Tüdös*). Bei dieser Feedzusammensetzung wird ein gleichmäßiges Copolymer erhalten, während bei allen anderen Feedzusammensetzungen das entsprechende Monomer nachgespeist werden müsste, damit ein gleichmäßiges Copolymer entsteht.

Ein Vergleich mit einem acetylgeschützten Glucono-Lacton/NVP-Copolymerisationssystem [Glümer, 2000] zeigt, dass auch hier bei niedrigen Saccharidkonzentrationen im Feed große Mengen an Saccharid in das Copolymer eingebaut werden. Mit zunehmendem Saccharidgehalt im Feed erreicht der Saccharidanteil im Copolymer aufgrund der geringen Homopolymerisierbarkeit des Lactons einen Maximalwert von rund 55 %.

Optisches Verhalten der IEMAS/AN-Copolymere

Entsprechend den IEMAS/AN-Copolymeren wurden auch für die IEMAS/NVP-Copolymere aus den spezifischen optischen Drehwerten die molaren optischen Drehwerte berechnet und gegen den Saccharidgehalt im Copolymer aufgetragen. Die Ergebnisse sind in Tab. 25 und Abb. 47 dargestellt.

Aus Abb. 46 ist zu erkennen, dass, entsprechend den IEMAS/AN-Copolymeren, der molare optische Drehwert linear vom Saccharidgehalt abhängig ist, d. h. die Saccharidreste besitzen die gleiche Konformation. Auch hier ist wieder ein deutlicher Unterschied zu den NMAAS/NVP-Copolymeren zu erkennen, in denen die Saccharidreste unterschiedliche Konformation besitzen.

Für die Abhängigkeit der molaren optischen Drehung $[\Phi]_{20}^D$ ergibt sich danach mathematisch:

$$[\Phi]_{20}^D = 1,69 \cdot n_{\text{IEMAS}} - 10,0.$$

Da die Werte sowohl für die Steigungen als auch für die Ordinatenabschnitte der mathematischen Gleichungen für die IEMAS/AN- und für die IEMAS/NVP-Copolymere annähernd identisch sind, besitzen die Saccharidreste in den beiden verschiedenen Copolymeren die gleiche Konformation.

Tab. 25: Spezifische und molare optische Drehwerte der IEMAS/NVP-Copolymere

Polymer	Copolymer- zusammensetzung ^{a)} [mol%] IEMAS : NVP	$[\alpha]_{20}^D$ [deg · cm ² · dag ⁻¹]	$[\Phi]_{20}^D$ [deg · cm ² · dmol ⁻¹]
Cop 28	8 : 92	15,90	6.31
Cop 29	25 : 75	23,67	29.38
Cop 30	32 : 68	26,50	41.98
Cop 31	43 : 57	29,15	61.81
Cop 33	59 : 41	30,30	89.20
Cop 34	68 : 32	31,97	108.09
Cop 36	81 : 19	31,59	127.19
P8	100 : 0	31,78	157.82

^{a)} Ermittelt aus dem C/N-Verhältnis der CHN-Analyse

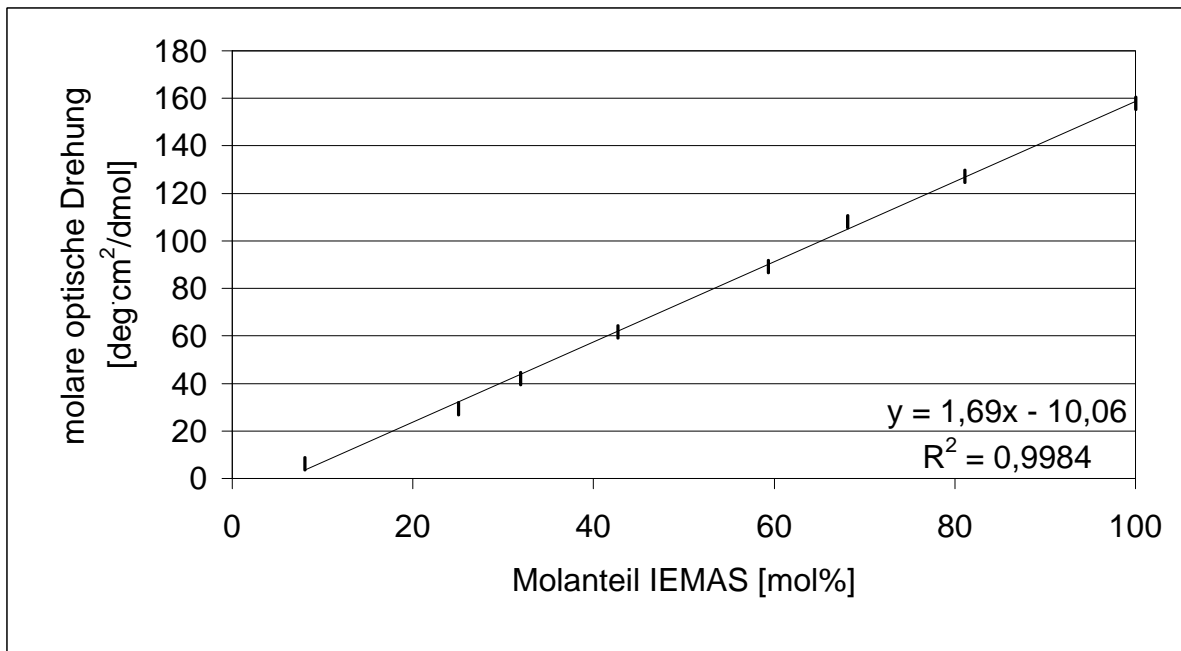


Abb. 47: Abhängigkeit der molaren optischen Drehwerte vom Saccharidgehalt in IEMAS/NVP-Copolymeren

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden wasserlösliche Homo- und Copolymere auf Basis von 3-Amino-3-desoxy- α -D-allopyranosyl- β -D-fructofuranosid (3-Aminosaccharose (7)) synthetisiert.

Ein wichtiger Teilschritt war dabei die Optimierung der Synthese von 3-Aminosaccharose (7) durch reduktive Aminierung aus 3-Ketosaccharose (6). Ausgehend von den Ergebnissen von *Pietsch* (1993), *Lampe* (1996) und *Aretz* (1998), denen die Synthese von 3-Aminosaccharose mittels Hydroxylamin Hydrochlorid in Ausbeuten zwischen 10 und 40 % gelang, wurden zunächst ebenfalls Reaktionen mit Hydroxylamin Hydrochlorid durchgeführt, wobei Ausbeuten an 3-Aminosaccharose bis zu 15 % erreicht wurden.

Aufgrund der Tatsache, dass das überschüssige Aminierungsmittel während der Hydrierung mit Wasserstoff an Raney-Nickel-Katalysator schneller reagierte als das gebildete Oxim (Kap. 3.1.1), kam es durch den pH-Wertanstieg auf über pH 7 zu einem Zerfall des Oxims. Es wurde daher versucht das als Zwischenprodukt entstehende entsprechende Oxim durch Verwendung von O-Benzylhydroxylamin Hydrochlorid erst zu isolieren und dann zu hydrieren (Kap. 3.1.2). Da das Oxim nur in Ausbeuten von 30 bis 50 % zu isolieren war, wurde diese Art der reduktiven Aminierung nicht weiter verfolgt, sondern stattdessen auf ein bei der reduktiven Aminierung von reduzierenden Zuckern verwendetes Aminierungsreagenz (Hydrazin Hydrat) zurückgegriffen (Kap. 3.1.3).

Unter Verwendung eines fünffachen Überschusses an Hydrazin Hydrat bei Raumtemperatur und einer anschließenden Hydrierung mit Wasserstoff an Raney-Nickel-Katalysator bei einem Wasserstoffdruck von 80 bar und einer Reaktionstemperatur von 50°C für 24 Stunden gelang die Isolierung der 3-Aminosaccharose (7) nach abschließender Chromatographie an einem Kationentauscher mit einer Ausbeute von annähernd 80 %.

Hydrazin Hydrat ist eine carcinogene Substanz, so dass ihre Anwendung zwar im Labormaßstab zu handhaben ist, eine Übertragung der Reaktion in den technischen Maßstab jedoch mit Problemen behaftet sein dürfte.

Im technischen Maßstab ist die Verwendung von Hydroxylamin Hydrochlorid als Aminierungsreagenz zu bevorzugen. Während der Hydrierung könnten der Anstieg

des pH-Wertes (pH 5 bis 6) und damit ein Zerfall des Oxims durch Zudosierung von Säure verhindert werden.

Die 3-Aminosaccharose (**7**) war Ausgangsverbindung bei der Synthese zweier saccharidhaltiger Acrylatmonomere in Anlehnung an literaturbekannte Synthesen (Kap. 4) [Pietsch, 1993, Klein et al., 1990]. Dabei wurde die 3-Aminosaccharose mit Methacrylsäureanhydrid in Methanol mit einer Ausbeute von 69 % zum 3-Desoxy-3-(N-methacrylamino)- α -D-allopyranosyl- β -D-fructofuanosid (NMAAS, **8**) umgesetzt. Zum anderen erfolgte eine nahezu quantitative Umsetzung mit Isocyanatoethylmethacrylat (IEM) in Wasser zum N-Ethylmethacrylato-N'-(3-desoxy)- α -D-allopyranosyl- β -D-fructofuranosid)-Harnstoff (IEMAS, **9**).

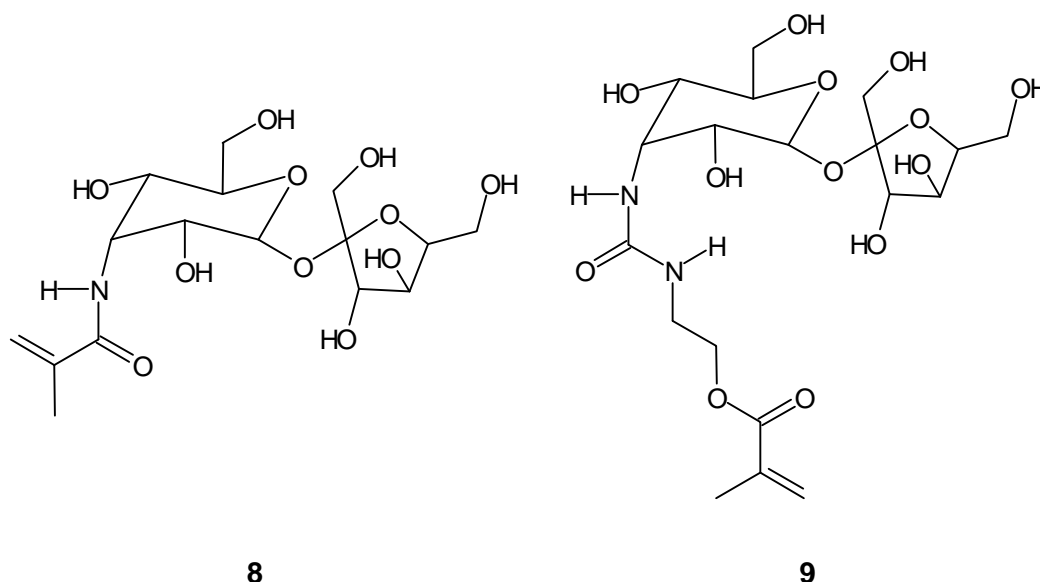


Abb. 48: NMAAS (**8**), IEMAS (**9**)

Die beiden Monomere wurden anschließend der radikalischen Polymerisation unterworfen. Die Polymerisationen wurden im wässrigen Medium durchgeführt, wo sowohl Homopolymere als auch Copolymere mit kommerziell erhältlichen Comonomeren hergestellt wurden. Die Saccharidmonomere sollten sich dabei in ihrem Polymerisationsverhalten deutlich voneinander unterscheiden, da sich die Doppelbindung unterschiedlich weit vom Saccharidrest entfernt befindet.

Diese Unterschiede wurden bereits bei den Homopolymerisationen festgestellt. So konnte die NMAAS (**8**) höchstens mit Ausbeuten von 50 % polymerisiert werden, während die Homopolymerisation von IEMAS (**9**) mit Ausbeuten bis zu 90 % verlief.

Die gewichtsmittleren Molmassen (\overline{M}_w) lagen bei der IEMAS mit Werten bis zu 3.9 Mio g/mol über eine Zehnerpotenz höher als bei der NMAAS, wo höchstens Werte von 350.000 g/mol erreicht wurden. Zur Erklärung dieser Verhältnisse wurde die Mark-Houwink-Koeffizient für beide Homopolymere bestimmt, der eine Aussage über die tertiäre Konformation der Polymere in Lösung angibt. Dazu wurden für beide Monomere Homopolymere mit unterschiedlichen Molmassen synthetisiert, von denen zusätzlich die Grenzviskositäten bestimmt wurden. Mit Hilfe der Mark-Houwink-Beziehung konnte der Mark-Houwink-Koeffizient $\alpha = 0,28$ (für die NMAAS-Homopolymere) und $\alpha = 0,38$ (für die IEMAS-Homopolymere) ermittelt werden. Die Exponenten geben an, dass es sich bei den Polymeren um kompakte Knäuel handelt, die, insbesondere im Falle der NMAAS-Homopolymere, durch Wasserstoffbrückenbindungen vernetzt sind. Für das NMAAS-Homopolymere ist dieses Verknäueln jedoch deutlich ausgeprägter, was zu einer Abschirmung der Radikale an den Enden der Polymerhauptkette und damit zur schlechteren Polymerisierbarkeit der NMAAS führt. Eine weitere Erklärung der niedrigen *Mark-Houwink*-Koeffizienten könnten doppelsubstituierte Monomere sein, die als Quervernetzer während der Polymerisation fungieren. Die gefundenen Koeffizienten erscheinen im Vergleich zu anderen Polyvinylsacchariden jedoch sehr niedrig, für die *Mark-Houwink*-Exponenten um 0,65 ermittelt wurden [Klein et al., 1990]. Bei Saccharidbausteinen, die in der Polymerhauptkette eingebaut sind, ergeben sich weit höhere Werte (bis ca. 2), die auf starre Stäbchen hindeuten [Glümer, 2000].

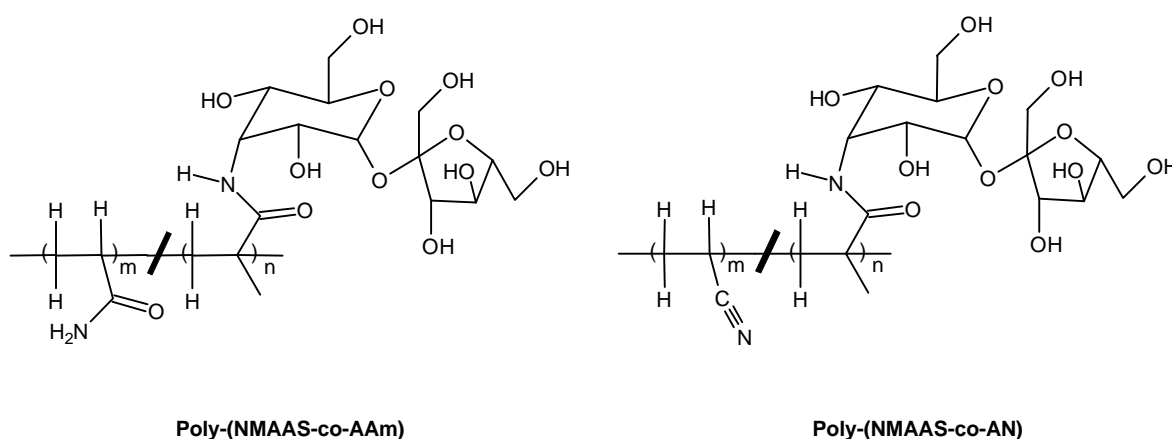
Eine Berechnung der energetisch günstigsten Struktur für entsprechende Polymere aus 48 Monomereinheiten (Abb. 26 und Abb. 29) bestätigt diese Ergebnisse eingeschränkt, da in den Berechnungen keine Wassermoleküle berücksichtigt wurden. Bei beiden Polymeren handelt es sich um über Wasserstoffbrückenbindungen vernetzte Polymerknäuel. Ein weiter Hinweis auf die Ähnlichkeit der Polymerstruktur sind die hydrodynamischen Radien der Polymere, die bei gleicher Polymerisationsgrad in der gleichen Größenordnung liegen.

Der Umsatzverlauf der IEMAS-Homopolymerisation zeigt den für radikalische Polymerisationen typischen Verlauf. Ein 80%iger Monomerumsatz und die maximale Molmasse werden während der Reaktion bereits nach 22 Stunden erreicht.

Zur Synthese von Copolymeren wurden zunächst Reaktionen mit sterisch nicht anspruchsvollen, wasserlöslichen und kommerziell erhältlichen Comonomeren wie Acrylamid (AAm) und Acrylnitril (AN) durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Copolymerisation von NMAAS mit AAm zu stark vernetzten Copolymeren führt, die

sich als unlöslich in Wasser und anderen gängigen Lösungsmitteln herausstellten und daher nicht näher charakterisiert werden konnten.

Die Synthese von Copolymeren mit AN zeigte, dass der Einbau von AN in das NMAAS-Homopolymer zu einer deutlichen Zunahme (mindestens einer Verdopplung) der Molmasse unter gleichen Polymerisationsbedingungen führt. Energetische Berechnungen der günstigsten Struktur zeigen für ein statistisches Copolymer aus einem Saccharidmonomer und vier AN-Monomeren, dass sich ein



lineares Polymer bildet. Sie bestätigen die Ergebnisse der besseren Polymerisierbarkeit, da die sterische Behinderung während der Polymerisation im Vergleich zur Homopolymerisation verringert wird.

Abb. 49: NMAAS-Copolymere mit AAm und AN als Comonomere

Um vertiefende Aussagen über das Copolymerisationsverhalten der NMAAS treffen zu können wurden zunächst die Copolymerisationsparameter bestimmt. Als Comonomer wurde Acrylnitril (AN) gewählt, da bei diesem Monomer die sterische Behinderung während der Polymerisation sehr klein ist. Für die Bestimmung der Copolymerisationsparameter wurden Copolymere mit unterschiedlicher Zusammensetzung synthetisiert. Mit Hilfe der Auswertungsmethoden nach *Fineman-Ross* und *Kelen-Tüdös* konnten so die Parameter ($r_{\text{NMAAS}} = 0,58$, $r_{\text{AN}} = 0,48$) bestimmt werden. Über die Gleichungen von *Alfrey* und *Price* konnten anschließend die Q- und e-Werte ($Q = 0,25$ und $e = 0,10$) ermittelt werden. Hiernach handelt es sich bei dem NMAAS-Radikal um eine schwache Elektronenakzeptorverbindung mit geringer Resonanzstabilität.

Eine thermische Untersuchung für das NMAAS/AN-Copolymerensystem weist für die Polymere mit zunehmendem Saccharidgehalt eine größere Kettensteifigkeit des Polymers aus. Dies äußert sich in der Zunahme der Glasübergangstemperatur. Ab einem Saccharidgehalt von ungefähr 40 mol% im Copolymer, was einer Glasübergangstemperatur von ca. 190°C entspricht, tritt eine Zersetzung des Polymers ein.

Das optische Verhalten der Copolymere mit Acrylnitril (AN) und N-Vinylpyrrolidon (NVP) zeigt, dass die Saccharidmonomere in den Copolymeren unterschiedliche Konformationen besitzen (Abb. 39 und 40). Dies ist auf die Zunahme von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen mit zunehmendem Saccharidanteil zurückzuführen, da die Konformation der Saccharidreste maßgeblich durch diese bestimmt wird.

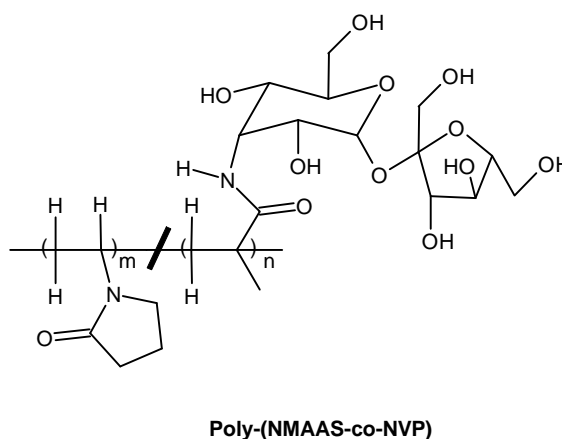


Abb. 50: Poly-(NMAAS-co-NVP)

Auch die IEMAS wurde der Copolymerisation unterworfen. Hier wurden ausgehend von den Erfahrungen bei Copolymerisation der NMAAS Acrylnitril (AN) und N-Vinylpyrrolidon (NVP) als Comonomere gewählt.

Zur Ermittlung des Copolymerisationsverhaltens wurden zunächst die Copolymerisationsparameter mit AN als Comonomer bestimmt, wobei auch Copolymere mit unterschiedlicher Zusammensetzung synthetisiert wurden. Die Copolymerisationsparameter konnten mit Hilfe der Methoden nach *Fineman-Ross* und *Kelen-Tüdös* bestimmt werden und ergaben sich zu $r_{\text{IEMAS}} = 1,18$ und $r_{\text{AN}} = 0,07$. Die Q- und e-Werte der IEMAS wurden nach *Alfrey* und *Price* berechnet. Sie ergaben sich zu $Q = 0,98$ und $e = -0,35$. Danach handelt es sich bei dem IEMAS-

Radikal um eine Elektronendonorverbindung mit einer Resonanzstabilität im Bereich kommerzieller Acrylate. Für die beiden Monomere zeigte sich, dass von der IEMAS das Homowachstum bevorzugt wird, während das Comonomer fast ausschließlich zum Kreuzwachstum neigt. Ein Vergleich mit den Copolymerisationsparametern für ein IEMAS/NVP-Copolymerensystem ($r_{\text{IEMAS}} = 0,92$, $r_{\text{NVP}} = 0,32$) zeigte, dass in diesem Fall von beiden Monomeren das Kreuzwachstum bevorzugt wird, wobei die Tendenz zur Homopolymerisation für das Saccharidmonomer erheblich größer ist.

Die thermische Untersuchung der IEMAS/AN-Copolymere zeigt auch hier eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur mit zunehmendem Saccharidgehalt was auf eine größer werdende Kettensteifigkeit hinweist. Die Zunahme der Glasübergangstemperatur ist jedoch nicht so groß wie bei NMAAS/AN-Copolymeren. So bewirkt der Einbau von ungefähr 40 mol% einen Anstieg der Glasübergangstemperatur von 105°C des reinen Polyacrylnitrils auf ca. 130°C. In NMAAS/AN-Copolymeren führt dies zu einem Anstieg auf ungefähr 190°C, was dem Zersetzungspunkt der Polymere entspricht. Die Kettensteifigkeit der IEMAS-Copolymere ist durch den Ethylspacer und damit den flexiblen Saccharidrest deutlich geringer.

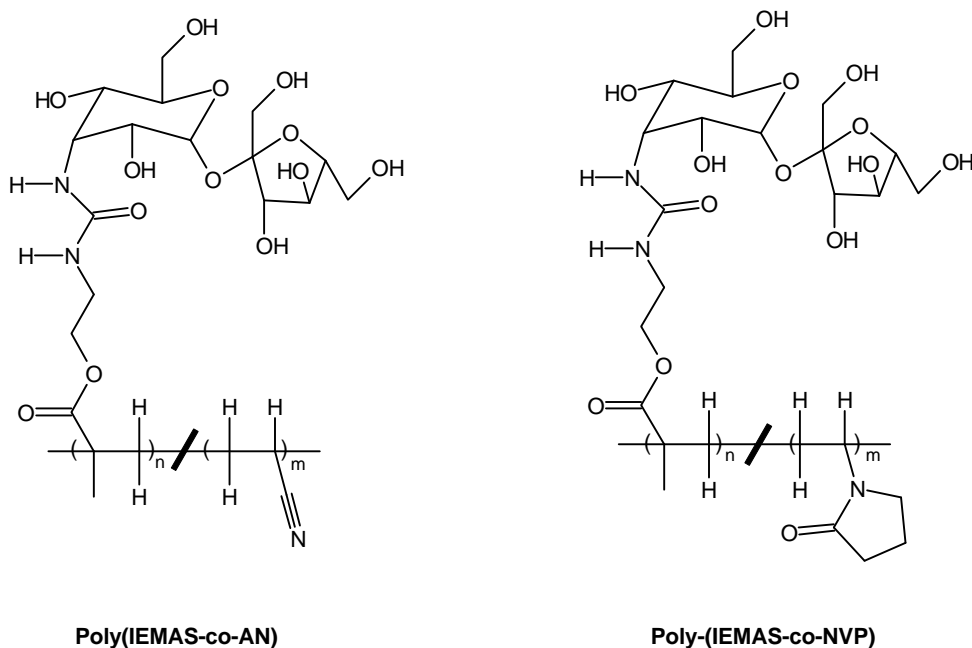


Abb. 51: IEMAS-Copolymere mit AN und NVP als Comonomere

Ein Vergleich mit verschiedenen mathematischen Lösungsansätzen zeigt, dass das thermische Verhalten der IEMAS/AN-Copolymere am besten mit dem Gleichungssystem nach *Johnston* übereinstimmt, in dem zur theoretischen

Berechnung der Glasübergangstemperaturen neben den Massenanteilen im Copolymer auch die Reaktivitätsraten der Comonomere mit berücksichtigt werden.

Im Gegensatz zu den NMAAS-Copolymeren besitzen die Saccharidreste in den IEMAS-Copolymeren unabhängig vom Saccharidanteil im Polymer immer die gleiche Konformation. Dies äußert sich durch eine lineare Abhängigkeit der molaren optischen Drehwerte vom Saccharidanteil im Copolymer. Zurückzuführen ist diese Tatsache auf den größeren Abstand des Saccharidrestes zur Polymerhauptkette im Vergleich zu den NMAAS-Copolymeren. Die Konformation der Saccharidreste ist hier deutlich weniger durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen geprägt als in den NMAAS-Copolymeren.

In näherer Zukunft sollten die Polymereigenschaften im Hinblick auf die Einsatzmöglichkeiten untersucht werden. Interessante Anwendungsgebiete könnten hierbei im Bereich der Klebstoffe liegen, da subjektive Eindrücke auf eine starke Klebkraft sowohl der Homo- als auch Copolymere hinweisen. Zum anderen sollte ein Scale-up insbesondere der Polymerisationen im Hinblick auf mögliche technische Anwendungen durchgeführt werden.

3-Aminosaccharose und ihre Folgeprodukte stellen interessante Ausgangsverbindungen bei der Synthese neuer saccharidhaltiger Polymere dar, die, wenn auch zur Zeit aufgrund des hohen Preises nur in Randbereichen, eine gute Alternative zu Polymeren auf Basis von Erdöl darstellen.

8 Experimenteller Teil

8.1 Material und Methoden

Die **NMR-Spektren** wurden im NMR-Labor der Technischen Universität Braunschweig aufgenommen. Die Aufnahme der Spektren erfolgte auf einem Gerät der Firma Bruker des Typs AM-400 mit Tetramethylsilan als internem Standard bei 400,1 MHz (^1H -NMR) bzw. 100,6 MHz (^{13}C -NMR). Als Lösungsmittel wurde, soweit nicht anders angegeben, Deuteriumoxid (D_2O) verwendet.

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden unter ^1H -Breitbandentkopplung aufgenommen. Die Zuordnung erfolgte mittels der DEPT-135-Technik (Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer). Die Multiplizitäten der Protonensequenzen wurden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett.

Die **IR-Spektren** wurden von KBr-Presslingen mit einem FT-IR-Spektrometer des Typs FTS-25 der Firma BIO-RAD aufgenommen und mit der mitgelieferten Software bearbeitet.

Die **Elementaranalysen** wurden am Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität Braunschweig an einem Gerät des Typs Elemental Analyser 1106 der Firma Carlo Erba Instrumentazione mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor durchgeführt.

Die **Glasübergangstemperaturen** (T_g) wurden durch dynamische Kalorimetrie mit einer Heizrate von 10°C bzw. 20°C durchgeführt. Die Messungen erfolgten an einem Gerät des Typs „DSC 12E“ der Firma Mettler Toledo.

Für die **GPC-MALLS**-Messungen wurde zum einen eine GPC-Anlage der Firma Shimadzu mit einem RI-Detektor RID-6A (Brechungsindexdetektor) und einem Mehrwinkel-Lichtstreuendetektor Dawn DSP (Laser Photometer, Wyatt Technology Corporation, Santa Barbara, CA. 93130, USA) mit einer Säule der Firma Polymer Standard Service (PSS Suprema 1000, 10 μm) verwendet. Zum anderen wurden die Messungen an einem System der Firma Merck-Hitachi mit einem Waters Associates Differential Refractometer R 401 (Brechungsindexdetektor) und dem oben genannten Lichtstreuendetektor mit einer Säule der Firma Tosohaas-Bioseparation Specialists (TSKgel GMPWXL, 7,8 mm ID x 300 mm, 13mm) durchgeführt. Als Laufmittel wurde

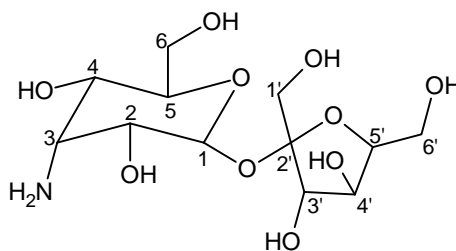
in beiden Fällen bidestilliertes Wasser eingesetzt, dem 0.05 Gew.-% Natriumazid (Aldrich) zugesetzt waren.

Die **Viskositäten** wurden mit einem temperierbaren Ubbelode-Kapillarviskosimeter des Typs PVS 1 der Firma Lauda Dr. Wobser GmbH & Co. KG bei 25°C gemessen. Für die Messungen wurden Kapillaren des Typs 53710/I der Firma Schott verwendet.

Zur Bestimmung der **optischen Drehwerte** diente ein Polarimeter des Typs „Sucromat“ Digital Automatic Saccharimeter der Firma Dr. Kernchen Elektronik Automation.

Die **Dialysen** wurden in Dialyseschläuchen des Typs „Spectra Por, MWCO: 3500) der Firma Spectrum Laboratories, Inc. durchgeführt.

8.2 Synthese von 3-Amino-3-desoxy- α -D-allopyranosyl- β -D-fructofuranosid (3-Aminosaccharose) (7)



7

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400 MHz): δ = 5,31 (d, 1H, 1-H, $J_{1,2}$ = 3,7 Hz), 4,13 (d, 1H, 3'-H, $J_{3',4'}$ = 8,4 Hz), 4,02 (dd, 1H, 4'-H, $J_{3',4'}$ = 8,4 Hz, $J_{4',5'}$ = 8,4 Hz), 3,88 – 3,58 (m, 10H, 2-H, 4-H, 5-H, 6-H, 1'-H, 5'-H, 6'-H), 3,31 (dd, 1H, 3-H, $J_{2,3}$ = 4,07, $J_{3,4}$ = 4,07) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , 100 MHz): δ = 106,3 (C-2'), 94,6 (C-1), 83,9 (C-5'), 79,3 (C-3'), 76,2 (C-4'), 70,7 (C-5), 69,5 (C-2), 68,1 (C-4), 64,6 (C-6'), 64,3 (C-1'), 62,9 (C-6), 55,7 (C-3) ppm.

8.2.1 Hydroxylamin Hydrochlorid als Aminierungsreagenz

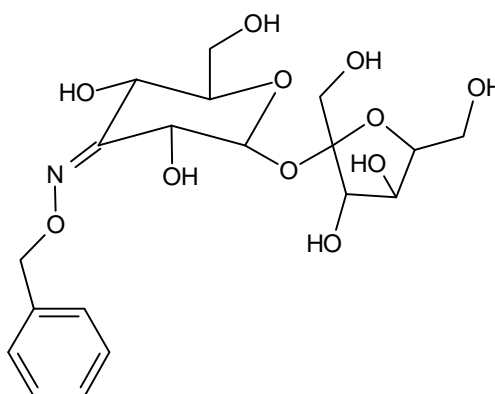
In einem 1-l-Dreihalskolben mit pH-Elektrode und Tropftrichter werden 9,2 g (132,0 mmol) Hydroxylamin Hydrochlorid in 360 ml deionisiertem Wasser gelöst und der pH-Wert der Lösung durch Zugabe von 25 %iger Ammoniaklösung auf pH 6 eingestellt. In den Tropftrichter werden 10,0 g (26,0 mmol) 3-Ketosaccharose (**6**), in 100 ml deionisiertem Wasser gelöst, vorgelegt und über einen Zeitraum von vier Stunden in die Reaktionslösung getropft. Der pH-Wert wird während der Reaktion durch Zudosieren einer 10 %igen Ammoniaklösung auf pH 6 gehalten. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei der pH-Wert weiterhin bei pH 6 mit Ammoniaklösung gehalten wird.

Das Reaktionsgemisch wird anschließend quantitativ in einen 750-ml-Hochdruckautoklaven überführt, mit 7,6 g Raney-Nickel-Katalysator versetzt und für 24 Stunden bei 50°C und einem Wasserstoffdruck von 80 bar hydriert. Die Aufarbeitung der Rohproduktlösung erfolgt danach in mehreren Schritten. Zunächst wird der Katalysator über einen Membranfilter (45 µm) entfernt, dann der Ammoniak im Vakuum bei einer Temperatur von nicht über 35°C abdestilliert und das Rohprodukt schließlich durch Gefriertrocknung gewonnen. Das Rohprodukt wird anschließend an einem Kationentauscher in Ammoniumform mit einer 0,25%igen Ammoniaklösung als Laufmittel chromatographiert. Das Ammoniak des Laufmittels wird erneut im Vakuum abdestilliert und das Produkt durch Gefriertrocknung erhalten.

Ausbeute: 1,4 g (4,0 mmol); 15,2 %

8.2.2 O-Benzylhydroxylamin Hydrochlorid als Aminierungsreagenz

In einem 100-ml-Rundkolben werden unter vorsichtigem Erwärmen 1,25 g (7,80 mmol) O-Benzylhydroxylamin Hydrochlorid in 37,5 ml Ethanol gelöst und portionsweise mit 0,31 g (7,80 mmol) Natriumhydroxid versetzt. Nach 30 Minuten wird das entstandene Natriumchlorid abfiltriert und das Filtrat über einen Zeitraum von einer Stunde in eine Lösung von 2,37 g (6,00 mmol) 3-Ketosaccharose (**6**) in 50 ml deionisiertem Wasser getropft. Die Lösung wird nach vier Stunden am Rotationsverdampfer auf ca. 20 ml eingeeengt, das Produkt bei 4°C im Kühlschrank auskristallisiert, mit einer Fritte (G5) abfiltriert und im Vakuumtrockenschrank bei 20°C getrocknet.

**15**

Ausbeute: 1,33 g (3,01 mmol); 50,1 %

Auf eine Umsetzung des gebildeten Oxims (**15**) wurde verzichtet, da die Ausbeute mit 50 % in der Vorreaktion zu gering war.

8.2.3 Hydrazin Hydrat als Aminierungsreagenz

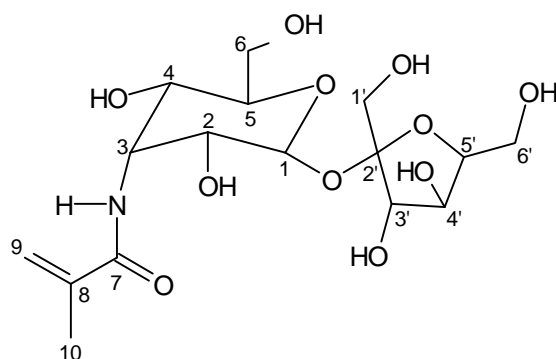
In einem 4-l-Dreihalskolben mit pH-Elektrode und Tropftrichter werden 90,0 ml (1,86 mol) Hydrazin Hydrat in 1,5 l deionisiertem Wasser gelöst und mit konzentrierter Salzsäure auf pH 6,5 eingestellt. Danach werden 120,0 g (0,35 mol) 3-Ketosaccharose (**6**), gelöst in 600 ml deionisiertem Wasser, über einen Zeitraum von fünf Stunden langsam zugetropft. Der pH-Wert wird während der Reaktion durch Zugabe von Hydrazin Hydrat in einem Bereich zwischen pH 6 und 6,5 gehalten. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung für 19 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei der pH-Wert weiterhin in dem angegebenen Bereich zwischen pH 6 und 6,5 gehalten wird.

Zur Hydrierung wird das Reaktionsgemisch quantitativ in einen 5-l-Hochdruckautoklaven überführt, mit 100 g Raney-Nickel-Katalysator versetzt und für 24 Stunden bei 50°C und einem Wasserstoffdruck von 80 bar hydriert. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgt wie unter 8.2.1 beschrieben in mehreren Schritten.

Ausbeute: 95,2 g (0,3 mol); 79,4 %

8.3 Monomersynthesen

8.3.1 3-desoxy-3-(N-methacrylamido)- α -D-allopyranosyl- β -D-fructofuranosid (NMAAS) (8)



8

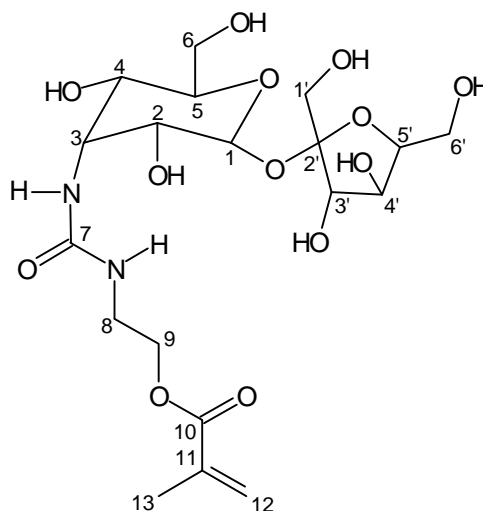
In einem 50-ml-Dreihalskolben mit Thermomantel werden werden 2,0 g (5,8 mmol) 3-Aminosaccharose (**7**) in 10 ml Methanol suspendiert und auf -10°C gekühlt. Zu dieser Suspension werden 1,1 ml (6,4 mmol) Methacrylsäureanhydrid getropft und für eine Stunde bei -10°C gerührt. Anschließend wird die Lösung auf -5°C erwärmt, nach weiteren drei Stunden auf 4°C temperiert und nochmals 15 Stunden gerührt. Nachdem sich die Suspension auf Raumtemperatur erwärmt hat, wird sie in ein Gemisch aus Aceton und Diethylether (80:20) gegossen. Der ausgefällte Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit 20 ml eiskaltem Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,6 g (4,0 mmol); 69 %

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400 MHz): δ = 5,78 (d, 1H, 9- H_a , $J < 1$ Hz), 5,51 (d, 1H, 9- H_b , $J < 1$ Hz), 5,45 (d, 1H, 1-H, $J_{1,2} = 4,0$ Hz), 4,73 (dd, 1H, 2-H, $J_{1,2} = 4,0$ Hz), 4,27 (d, 1H, 3'-H, $J_{3',4'} = 8,6$ Hz), 4,06 (dd, 1H, 4'-H, $J_{3',4'} = 8,6$ Hz), 4,01 - 3,84 (m, 8H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H, 5'-H, 6'-H), 3,64 (s, 2H, 1'-H), 1,98 (s, 3H, 10-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , 100 MHz): δ = 174,2 (C-7), 140,1 (C-8), 122,0 (C-9), 104,6 (C-2'), 92,4 (C-1), 82,5 (C-5'), 76,7 (C-3'), 74,4 (C-4'), 69,1 (C-5), 65,9, 65,8 (C-2, C-4), 63,1 (C-1'), 62,8 (C-6'), 60,9 (C-6), 53,5 (C-3), 18,7 (C-10) ppm.

8.3.2 N-Ethylmethacrylato-N'-(3-desoxy- α -D-allopyranosyl- β -D-fructofuranosid)-Harnstoff (IEMAS) (9)



9

In einem 50-ml-Dreihalskolben mit Thermomantel werden 2,00 g (5,90 mmol) 3-Aminosaccharose (7) in 20 ml deionisiertem Wasser gelöst und auf 0°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden in einer Stunde 0,83 ml (5,90 mmol) Isocyanatoethylmetacrylat getropft, so dass die Temperatur der Lösung 3°C nicht überschreitet. Danach wird eine Stunde bei 0°C, 16 Stunden bei 7°C und eine Stunde bei 20°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend dreimal mit jeweils 10 ml Diethylether extrahiert und die wässrige Phase gefriergetrocknet.

Ausbeute: 2,92g (5,88 mmol); 99,7 %

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400 MHz): δ = 6,09 (d, 1H, 12- H_a , $J < 1$ Hz), 5,66 (d, 1H, 12- H_b , $J < 1$ Hz), 5,32 (d, 1H, 1-H, $J_{1,2} = 3,5$ Hz), 4,72 (m, 1H, 2-H), 4,21 (d, 1H, 3'-H, $J_{3',4'} = 8,6$ Hz), 4,17 (t, 2H, 9-H, $J_{8,9} = 4,9$ Hz), 4,05 (dd, 1H, 4'-H, $J_{3',4'} = 8,6$ Hz), 3,87 – 3,48 (m, 8H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H, 5'-H, 6'-H), 3,41 (t, 2H, 8-H, $J_{8,9} = 4,9$ Hz), 1,87 (s, 3H, 13-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , 100 MHz): δ = 172,3 (C-10), 163,5 (C-7), 138,4 (C-11), 129,5 (C-12), 106,5 (C-2'), 94,7 (C-1), 84,1 (C-5'), 79,1 (C-3'), 76,3 (C-4'), 71,2 (C-5), 68,0, 67,7 (C-2, C-4), 67,0 (C-9), 64,6 (C-1'), 64,1 (C-6'), 62,7 (C-6), 55,7 (C-3), 41,4 (C-8), 20,0 (C-13) ppm.

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3500 – 3020 (vs breit, ν -(OH) starke OH-Brücken), 2934, 2894 (s, ν -CH)), 1713 (s, ν -(CO) Ester), 1642 (s, ν -(CO) Harnstoff), 1561 (s, δ -(NH)), 1176, 1121, 1052, 992 (s, ν -(CO)) cm^{-1} .

CHN: für $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{13}$ (496,52) ber.: C: 45,97 H: 6,45 N: 5,65
gef.: C: 45,00 H: 6,78 N: 5,45

8.4 Allgemeine Durchführung der Polymerisationen in Lösung

Für die Lösungspolymerisation wird eine abgewogene Masse bzw. ein abgemessenes Volumen der Monomere in einen Polymerisationsreaktor gegeben. Dazu werden ein definiertes Volumen Wasser als Lösungsmittel und der Initiator (soweit nicht anders angegeben Natriumperoxodisulfat) in entsprechender Menge gegeben. Das Reaktionsgemisch wird nach der Einfrier-Auftau-Methode vom Sauerstoff befreit und vor dem Verschließen des Reaktors noch einmal mit Stickstoff begast. Der Reaktor wird in ein auf die gewünschte Temperatur vorgeheiztes Temperierbad gestellt und über die vorgesehene Reaktionszeit gerührt. Nach Erreichen des gewünschten Polymerumsatzes wird der Reaktor zum Stoppen der Reaktion in ein Kältebad getaucht und mit Luft begast. Das Reaktionsgemisch wird anschließend in einen Dialyseschlauch (3.500 Dalton) überführt und gegen Wasser dialysiert. Das Polymer wird dann durch Gefriertrocknung der Polymerlösung erhalten.

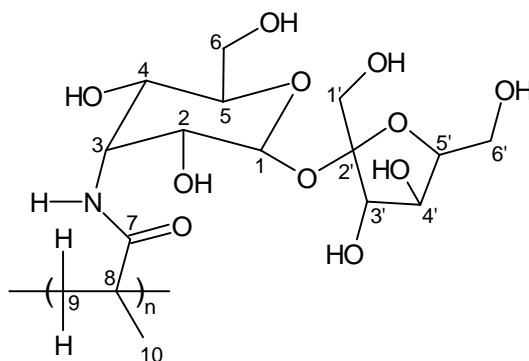
Wenn nicht anders erwähnt, wurden für die Polymerisationen folgende Reaktionsbedingungen verwendet:

Lösungsmittel: Wasser, Temperatur: 60°C, Initiatorkonzentration: 1 mol% bezüglich der Monomerstoffmenge.

Die NMR-Spektren der synthetisierten Polymere sind befinden sich im Anhang der Arbeit.

8.5 Homopolymerisationen

8.5.1 Synthese von Poly-(NMAAS) (P1, P2, P6, P7, P10 – P13)



Die Polymerisationen wurden mit 0,5 g (1,22 mmol) NMAAS (**8**) und denen in Tabelle 26 angegebenen Initiatoren und Temperaturen durchgeführt.

Tab. 26: Daten der Homopolymere **P1**, **P2**, **P6**, **P7**, **P10 – P13**

Polymer	Initiator	Temperatur	Ausbeute [g]	Molmasse \overline{M}_w [g/mol]	red. Viskosität $\eta_{red.}$ [ml/g]
P 1	1 mol% ¹⁾	60°C	0,15 (30%)	---	---
P 2	1 mol% ¹⁾	60°C	0,20 (40%)	61.400	35,59
P 6	2 mol% ¹⁾	60°C	0,21 (42%)	54.470	43,79
P 7	4 mol% ¹⁾	60°C	0,23 (46%)	50.730	38,80
P 10	1 mol% ²⁾	20°C	---	---	---
P 11	1 mol% ²⁾	40°C	0,25 (50%)	194.000	44,83
P 12	2 mol% ²⁾	40°C	0,23 (46%)	349.000	51,29
P 13	2 mol% ²⁾	40°C	0,19 (38%)	96.400	39,92

¹⁾ Na₂S₂O₈

²⁾ Na₂S₂O₈ / Na₂S₂O₅

Spezifischer Drehwert (**P 7**): $[\alpha]_{20}^D = 20,31 \text{ deg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dag}^{-1}$ ($c = 1,270 \text{ g/100 ml H}_2\text{O}$)

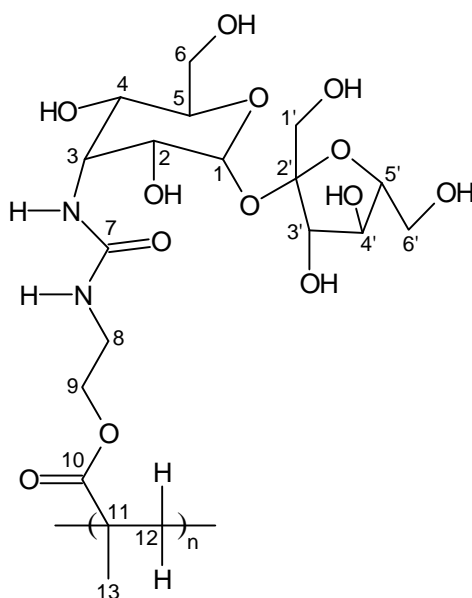
Stellvertretend für die Homopolymere sind hier die spektroskopischen Daten des Polymers **P 12** aufgeführt.

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400 MHz): $\delta = 5,43$ (1-H), $4,73$ (2-H), $4,60 - 3,30$ (3-H, 4-H, 5-H, 6-H, 1'-H, 3'-H, 4'-H, 5'-H, 6'-H), $2,70 - 1,60$ (9-H), $1,60 - 0,70$ (10-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , 100 MHz): $\delta = 184,0$ (C-7), $106,6$ (C-2'), $92,5$ (C-1), $84,5$ (C-5'), $78,2$ (C-3'), $85,5$ (C4'), $68,3$ (C-5), $64,7$ (C-2, C-4), $62,7$ (C-1'), $58,1$ (C-6, C-6'), $54,7$ (C-8), $48,2$ (C-3), $25 - 17$ (C-9, C-10) ppm.

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3500 - 3020$ (vs breit, ν -(OH) starke H-Brücken), 2927 (s, ν -(CH)), 1643 (s, ν -(CO) Amid), 1526 (s, δ -(NH)), 1128 , 1112 , 1050 , 990 (s, ν -(CO)) cm^{-1} .

8.5.2 Synthese von Poly-(IEMAS) (P3 – P5, P8, P9)



Die Polymerisationen wurden mit $0,5\text{ g}$ ($1,0\text{ mmol}$) IEMAS (**9**) bei 60°C sowie $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ als Initiator und den in Tabelle 27 angegebenen Initiatorkonzentrationen durchgeführt.

Tab. 27: Daten der Homopolymere **P3 – P5, P8, P9**

Polymer	Initiator	Ausbeute [g]	Molmasse \overline{M}_w [g/mol]	red. Viskosität $\eta_{red.}$ [ml/g]
P3	1 mol%	0,42 (84%)	3.861.000	68,90
P4	0,5 mol%	0,29 (58%)	494.300	41,34
P5	3 mol%	0,38 (76%)	1.115.000	51,59
P8	3 mol%	0,44 (88%)	1.880.000	72,88
P9	3 mol%	0,19 (38%)	162.100	30,11

Spezifischer Drehwert (**P 8**): $[\alpha]_{20}^D = 31,78 \text{ deg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dag}^{-1}$ ($c = 1,485 \text{ g/100 ml H}_2\text{O}$)

Stellvertretend für die Homopolymere sind hier die spektroskopischen Daten des Polymers **P 5** aufgeführt.

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400 MHz): $\delta = 5,40$ (1-H), 4,73 (2-H), 4,60 – 3,10 (3-H, 4-H, 5-H, 6-H, 8-H, 9-H, 1'-H, 3'-H, 4'-H, 5'-H, 6'-H), 2,50 – 1,50 (12-H), 1,50 – 0,70 (13-H) ppm.

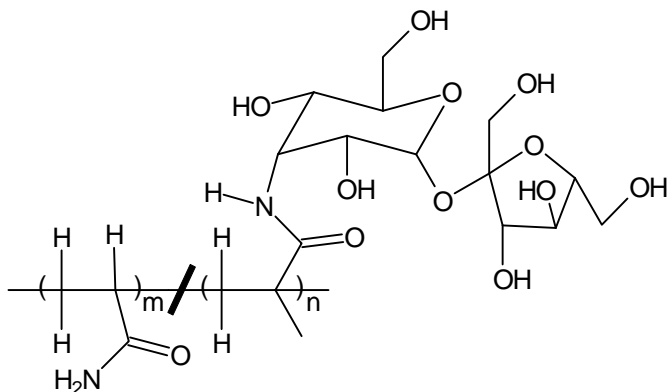
$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , 100 MHz): $\delta = 182,3$ (C-10), 163,4 (C-7), 106,6 (C-2'), 94,7 (C-1), 84,3 (C-5'), 79,2 (C-3'), 76,5 (C-4'), 71,6 (C-5), 68,2, 67,9 (C-2, C-4), 66,1 (C-9), 64,7 (C-1'), 64,3 (C-6'), 62,9 (C-6), 55,9 (C-3), 47,4 (C-11), 41,0 (C-8), 21,3 (C-12), 19,4 (C-13) ppm.

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3500 - 3020$ (s breit, ν -(OH)), 2926 (s, ν -(CH)), 1720 (s, ν -(CO) Ester), 1651 (s, ν -(CO) Amid), 1560 (s, δ -(NH)), 1163, 1115, 1048, 971 (s, ν -(CO)) cm^{-1} .

Glasübergangstemperatur: $T_g = 169,7^\circ\text{C}$

8.6 Copolymerisationen

8.6.1 Synthese von Poly-(NMAAS-co-AAm) (Cop 1 – Cop 4)



Die Polymerisationen wurden mit 0,5 g (1,22 mmol) NMAAS (**8**) bei 60°C und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ als Initiator durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 28 zusammengefasst.

Tab. 28: Daten der Copolymere **Cop 1 – Cop 4**

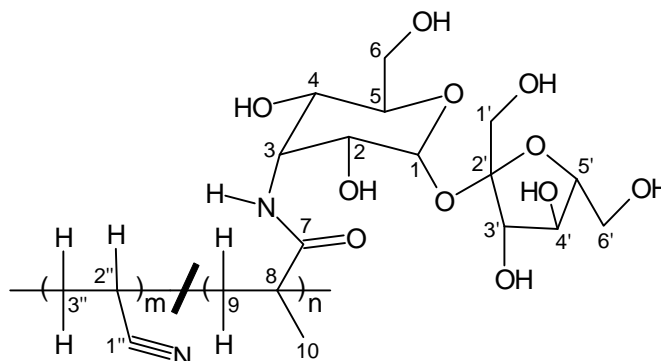
Copolymer	Feedzusammensetzung [g(mmol)] 8 : Com.	Ausbeute [g]	Zusammensetzung ¹⁾ 8 : Com
Cop 1	0,50 (1,22) : 0,09 (1,22)	0,11 (18,6 %)	54 : 46
Cop 2	1,00 (2,44) : 0,18 (2,44)	0,98 (83,1 %)	55 : 45
Cop 3	1,00 (2,44) : 0,69 (9,76)	1,32 (78,1 %)	32 : 68
Cop 4	1,00 (2,44) : 0,50 (4,88)	1,08 (80,0 %)	30 : 70

¹⁾ Aus CHN-Analyse über das C/N-Verhältnis

Da die Copolymere alle in Wasser oder gängigen Lösungsmitteln unlöslich waren, konnten bis auf FT-IR-Spektren keine weiteren Polymeranalysen durchgeführt werden.

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3500 – 3020 (s breit, ν -(OH) starke H-Brücken), 2925, 2850 (s, ν -(CH)), 1668 (s, ν -(CO) Amid), 1524 (s, δ -(NH)), 1129, 1048, 975 (s, ν -(CO)) cm^{-1} .

8.6.2 Synthese von Poly-(NMAAS-co-AN) (Cop 5 – Cop 23)



Die Polymerisationen wurden mit 0,5 g (1,22 mmol) NMAAS (**8**) bei 60°C und Na₂S₂O₈ als Initiator durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 29 zusammengefasst.

Tab. 29: Daten der Copolymere **Cop 5 – Cop 23**

Copolymer	Comonomer im Feed [g(mmol)]	Ausbeute [g]	T _g [°C]	Zusammensetzung ¹⁾ 8 : Com
Cop 5	0,26 (4,88)	0,55 (43,7 %)	--- ²⁾	74 : 26
Cop 6	0,26 (4,88)	0,85 (67,5 %)	176,1	34 : 66
Cop 7	0,52 (9,76)	1,15 (75,7 %)	137,6	17 : 83
Cop 8	0,26 (4,88)	0,65 (85,5 %)	141,7	19 : 81
Cop 9	0,39 (7,32)	0,74 (83,1 %)	127,4	13 : 87
Cop 10	0,065 (1,22)	0,34 (60,2 %)	--- ²⁾	40 : 60
Cop 11	0,044 (0,82)	0,36 (66,2 %)	--- ²⁾	62 : 38
Cop 12	0,016 (0,31)	0,38 (73,6 %)	--- ²⁾	81 : 19
Cop 13	0,065 (1,22)	0,37 (65,5 %)	---	---
Cop 14	0,13 (2,44)	0,40 (63,5 %)	--- ²⁾	42 : 58
Cop 15	0,26 (4,88)	0,59 (77,6 %)	151,2	23 : 77
Cop 16	0,39 (7,32)	0,78 (87,6 %)	129,9	14 : 86
Cop 17	0,065 (1,22)	0,062 (11,0 %)	--- ²⁾	54 : 46
Cop 18	0,13 (2,44)	0,068 (10,8 %)	--- ²⁾	41 : 59
Cop 19	0,26 (4,88)	0,108 (14,7 %)	---	26 : 74
Cop 20	0,39 (7,32)	0,149 (16,8 %)	---	19 : 81
Cop 21	0,044 (0,82)	0,065 (12,0 %)	--- ²⁾	56 : 44
Cop 22	0,028 (0,52)	0,061 (11,5 %)	--- ²⁾	66 : 34
Cop 23	0,016 (0,31)	0,067 (12,9 %)	--- ²⁾	76 : 24

¹⁾ Aus CHN-Analyse über das C/N-Verhältnis

²⁾ T_g oberhalb des Zersetzungspunktes

Copolymer	Molmasse \overline{M}_w [g/mol]	red. Viskosität $\eta_{red.}$ [ml/g]	Drehwert $[\alpha]_{20}^D$ [deg·cm ² ·dag ⁻¹] [g/100 ml H ₂ O]
Cop 5	109.000	35,59	25,56 (1,205)
Cop 14	188.600	40,57	31,09 (1,190)
Cop 15	351.600	34,91	27,33 (1,310)
Cop 19	---	---	18,70 (1,230)
Cop 21	---	---	24,88 (1,230)

Stellvertretend für die Copolymere sind hier die spektroskopischen Daten des Polymers **Cop 6** aufgeführt.

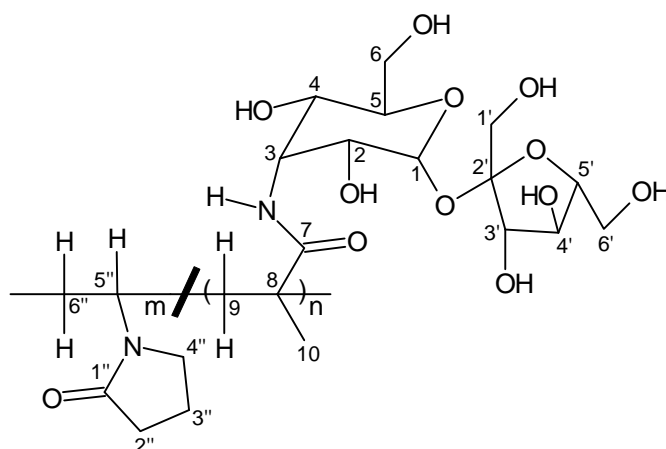
¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ = 7,35 (NH), 5,41 (1-H), 4,65 (2-H), 4,17 – 4,23 (3'-H), 4,01 (4'-H), 3,60 – 4,00 (3-H, 4-H, 5-H, 6-H, 5'-H, 6'-H), 3,59 – 3,62 (1'-H), 2,50 – 3,30 (2''-H), 1,70 – 2,50 (9-H, 3''-H), 1,10 – 1,70 (10-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, D₂O): δ = 180,5 (C-7), 125,0 (C-1''), 106,4 (C-2'), 93,8 (C-1), 84,3 (C-5'), 78,6 (C-3'), 76,2 (C-4'), 71,2 (C-5), 67,7 (C-2, C-4), 64,9 (C-1', C-6'), 62,8 (C-6), 55,5 (C-3), 47 – 50 (C-8), 33 – 47 (C-9, C-3''), 21 – 31 (C-10, C-2'') ppm.

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3740 – 3030 (vs breit, ν -(OH) starke H-Brücken), 3020 – 2800 (s, ν -(CH)), 2245 (m, ν -(C \equiv N) Nitrilgruppe), 1647 (s, ν -(C=O) Amid), 1529 (s, δ -(N-H)), 1130 – 1000 (s, ν -(C-O)) cm⁻¹.

Elementaranalyse: Cop 5:	Gef.: C 45,77	H 6,67	N 4,21
Cop 6:	Gef.: C 47,48	H 6,56	N 7,40
Cop 7:	Gef.: C 52,11	H 6,51	N 11,80
Cop 8:	Gef.: C 52,76	H 6,47	N 11,07
Cop 9:	Gef.: C 53,75	H 5,92	N 13,08
Cop 10:	Gef.: C 46,82	H 6,57	N 6,68
Cop 11:	Gef.: C 45,30	H 6,72	N 4,77
Cop 12:	Gef.: C 45,27	H 6,85	N 3,92
Cop 14:	Gef.: C 46,54	H 6,38	N 6,30
Cop 15:	Gef.: C 49,85	H 6,41	N 9,73
Cop 16:	Gef.: C 53,39	H 6,39	N 13,06
Cop 17:	Gef.: C 45,12	H 6,64	N 5,27
Cop 18:	Gef.: C 46,49	H 6,35	N 6,55
Cop 19:	Gef.: C 46,23	H 5,85	N 10,29
Cop 20:	Gef.: C 53,81	H 5,99	N 13,27
Cop 21:	Gef.: C 46,25	H 6,61	N 5,22
Cop 22:	Gef.: C 44,74	H 6,53	N 4,51
Cop 23:	Gef.: C 44,95	H 6,46	N 4,08

8.6.3 Synthese von Poly-(NMAAS-co-NVP) (Cop 24 – Cop 26, Cop 45)



Die Polymerisationen wurden mit 0,5 g (1,22 mmol) NMAAS (**8**) mit 1 mol% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ als Initiator bei 60°C in Wasser durchgeführt. Die Ergebnisse der Polymerisationen sind in Tabelle 30 zusammengefasst.

Tab. 30: Daten der Copolymere **Cop 24 – Cop 26, Cop 45**

Copolymer	Comonomer im Feed [g(mmol)]	Ausbeute [g]	Molmasse [g/mol]	red. Viskosität $\eta_{\text{red.}}$ [ml/g]	Zusammen- setzung ¹⁾ 8 : Com
Cop 24	0,54 (4,88)	0,39 (37,5%)	408.000	---	38 : 62
Cop 25	0,81 (7,32)	0,46 (35,1%)	499.000	48,98	30 : 70
Cop 26	1,22 (9,76)	0,73 (42,4%)	528.000	---	19 : 81
Cop 45	0,13 (1,22)	0,33 (52,4%)	333.000	40,27	40 : 60

¹⁾ Aus CHN-Analyse über das C/N-Verhältnis

Spezifische optische Drehwerte: $[\alpha]_{20}^D$ [deg·cm²·dag⁻¹] (c [g/100 ml H₂O])

Cop 24: 26,84 (1,380)

Cop 25: 20,83 (0,665)

Cop 26: 27,07 (0,900)

Cop 45: 36,00 (1,140)

Stellvertretend für die Copolymere sind hier die spektroskopischen Daten des Polymers **Cop 24** dargestellt.

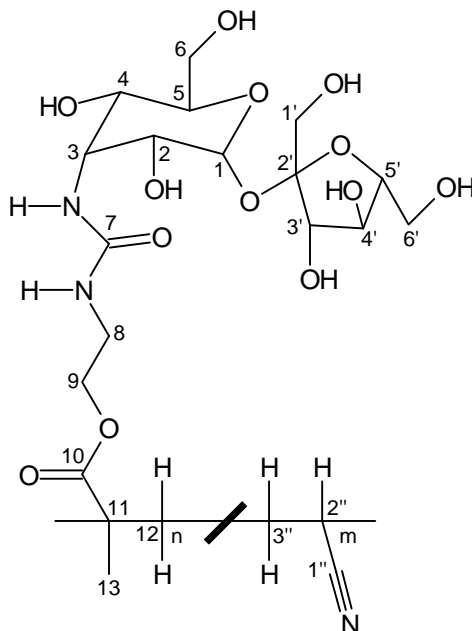
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta = 5,39$ (1H, 1-H), 4,60 – 4,85 (1H, 2-H), 2,95 – 4,20 (16H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H, 1'-H, 3'-H, 4'-H, 5'-H, 6'-H, 4''-H, 5''-H), 0,90 – 2,50 (11H, 9-H, 10-H, 2''-H, 3''-H, 6''-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, D_2O): $\delta = 182,2$ (C-7), 180,1 (C-1''), 106,5 (C-2'), 93,6 (C-1), 84,3 (C-5'), 78,3 (C-3'), 76,1 (C-4'), 74,1 (C-5), 67,9 (C-2, C-4), 65,2 (C-1'), 64,7 (C-6'), 62,8 (C-6), 55,3 (C-3), 46,6 (C-5''), 45,1, 44,5 (C-2'', C-6''), 37 - 35 (C-8, C-9), 34,2 (C-4''), 21,4 (C-10), 20,1 (C-3'') ppm.

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3500 - 3020$ (s breit, $\nu(\text{OH})$ H-Brücken), 2924, 2855 (s, $\nu(\text{CH})$), 1654 (s, $\nu(\text{CO})$ Amid), 1523 (s, $\delta(\text{NH})$), 1118, 1048, 974 (s, $\nu(\text{CO})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse: Cop 24:	Gef.: C 48,96	H 7,22	N 5,81
Cop 25:	Gef.: C 50,12	H 7,22	N 6,46
Cop 26:	Gef.: C 52,33	H 7,54	N 7,76
Cop 45:	Gef.: C 44,53	H 6,77	N 5,27

8.6.4 Synthese von Poly-(IEMAS-co-AN) (Cop 27, Cop 37 – Cop 44)



Die Polymerisationen wurden mit 0,5 g (1,0 mmol) IEMAS (**9**) bei 60°C in Wasser und mit 1 mol% Na₂S₂O₈ als Initiator durchgeführt. Die eingesetzten Mengen an Acrylnitril und die Ergebnisse der Polymerisationen sind in Tabelle 31 zusammengefasst.

Tab. 31: Daten der Copolymere **Cop 27**, **Cop 37** – **Cop 44**

Copolymer	Comonomer im Feed [g(mmol)]	Ausbeute [g]	Zusammensetzung ¹⁾ 9 : Com	T _g [°C]	Drehwert $[\alpha]_{20}^D$ [deg·cm ² ·dag ⁻¹] [g/100 ml H ₂ O]
Cop 27	0,107 (2,000)	0,56 (92,3 %)	35 : 65	---	28,84 (1,380)
Cop 37	0,478 (9,000)	0,13 (12,9 %)	41 : 59	129,7	---
Cop 38	0,265 (4,000)	0,08 (10,4 %)	50 : 50	138,0	---
Cop 39	0,124 (2,333)	0,07 (11,2 %)	55 : 45	143,9	29,13 (0,975)
Cop 40	0,080 (1,500)	0,07 (12,6 %)	62 : 38	143,3	29,02 (1,640)
Cop 41	0,053 (1,000)	0,06 (10,2 %)	67 : 33	---	---
Cop 42	0,035 (0,667)	0,07 (12,3 %)	74 : 26	151,4	30,42 (1,420)
Cop 43	0,023 (0,429)	0,06 (11,8 %)	78 : 22	155,2	30,63 (1,430)
Cop 44	0,013 (0,250)	0,06 (11,2 %)	95 : 5	---	---

¹⁾ Aus CHN-Analyse über das C/N-Verhältnis

Stellvertretend für die Copolymere sind hier die spektroskopischen Daten des Polymers **Cop 39** aufgeführt.

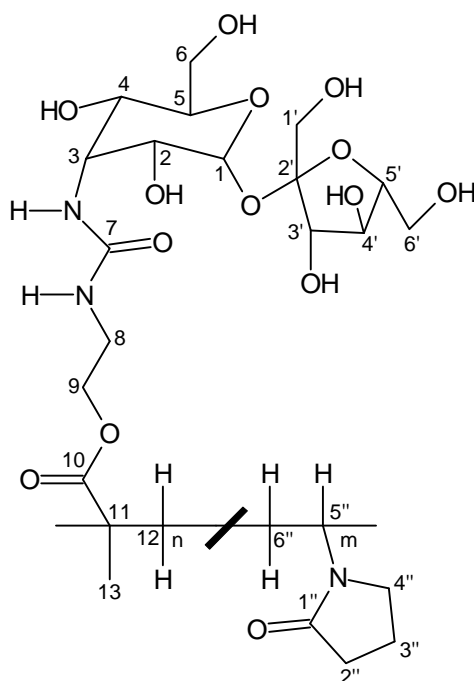
¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ = 5,36 (1-H), 4,78 (2-H), 4,37 (9-H), 4,24 (3'-H), 4,08 (4'-H), 3,95 – 3,60 (3-H, 4-H, 5-H, 6-H, 1'-H, 5'-H, 6'-H), 3,44 (8-H), 2,40 – 1,80 (2-H, 2''-H, 3''-H), 1,50 – 1,00 (13-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, D₂O): δ = 180,2 (C-10), 163,4 (C-7), 125,0 (C-1''), 106,6 (C-2'), 94,7 (C-1), 84,3 (C-5'), 79,2 (C-3'), 76,5 (C-4'), 71,4 (C-5), 68,1, 67,9 (C-2, C-4), 67,0 (C-9), 64,7 (C-1'), 64,3 (C-6'), 62,8 (C-6), 55,8 (C-3), 41,0 (C-8), 27 – 17 (C-11, C-12, C-13, C-2'', C-3'') ppm.

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3500 – 3020 (s breit, ν -(OH) H-Brücken), 2927 (s, ν -(CH)), 2245 (s, ν -(CN) Nitrilgruppe), 1719 (s, ν -(CO) Ester), 1651 (s, ν -(CO) Amid), 1560 (s, δ -(NH)), 1154, 1122, 1051, 991 (s, ν -(CO)) cm⁻¹.

Elementaranalyse: Cop 27	Gef.: C: 45,96	H: 6,38	N: 8,35
Cop 37	Gef.: C: 53,77	H: 6,54	N: 14,96
Cop 38	Gef.: C: 44,89	H: 6,90	N: 7,15
Cop 39	Gef.: C: 46,48	H: 6,65	N: 7,13
Cop 40	Gef.: C: 44,49	H: 6,69	N: 6,53
Cop 41	Gef.: C: 41,61	H: 6,12	N: 7,06
Cop 42	Gef.: C: 43,82	H: 6,69	N: 5,99
Cop 43	Gef.: C: 43,82	H: 6,63	N: 5,88
Cop 44	Gef.: C: 23,39	H: 3,46	N: 2,92

8.6.5 Synthese von Poly-(IEMAS-co-NVP) (Cop 28 – Cop 36)



Die Polymerisationen wurden mit 0,5 g (1,0 mmol) IEMAS (**9**) bei 60°C in Wasser und mit 1 mol% Na₂S₂O₈ als Initiator durchgeführt. Die eingesetzten Mengen an N-Vinylpyrrolidon und die Ergebnisse der Polymerisationen sind in Tabelle 32 zusammengefasst.

Tab. 32: Daten der Copolymere **Cop 28 – Cop 36**

Copolymer	Comonomer im Feed [g(mmol)]	Ausbeute [g]	Zusammen- setzung ¹⁾ Sac : Com	Drehwert $[\alpha]_{20}^D$ [deg·cm ² ·dag ⁻¹] [g/100 ml H ₂ O]
Cop 28	0,22 (2,00)	0,41 (56,9 %)	8 : 92	15,90 (1,170)
Cop 29	1,00 (9,00)	0,17 (11,3 %)	25 : 75	23,67 (1,335)
Cop 30	0,44 (4,00)	0,10 (10,6 %)	32 : 68	26,50 (1,230)
Cop 31	0,26 (2,33)	0,08 (9,9 %)	43 : 57	29,15 (1,180)
Cop 32	0,17 (1,50)	0,07 (10,6 %)	47 : 53	---
Cop 33	0,11 (1,00)	0,08 (12,3 %)	59 : 41	30,30 (1,525)
Cop 34	0,07 (0,67)	0,07 (11,5 %)	68 : 32	31,97 (1,170)
Cop 35	0,05 (0,43)	---	---	---
Cop 36	0,03 (0,25)	0,06 (10,7 %)	81 : 19	31,59 (1,355)

¹⁾ Aus CHN-Analyse über das C/N-Verhältnis

Stellvertretend für die Copolymere sind hier die spektroskopischen Daten des Polymers **Cop 28** dargestellt.

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ = 5,35 (1-H), 4,76 (2-H), 4,37 (9-H), 4,25 – 3,25 (3-H, 4-H, 5-H, 6-H, 8-H, 3'-H, 4'-H, 5'-H, 6'-H), 2,50 – 1,50 (12-H, 2''-H, 4''-H, 5''-H, 6''-H), 1,50 – 0,80 (13-H, 3''-H) ppm.

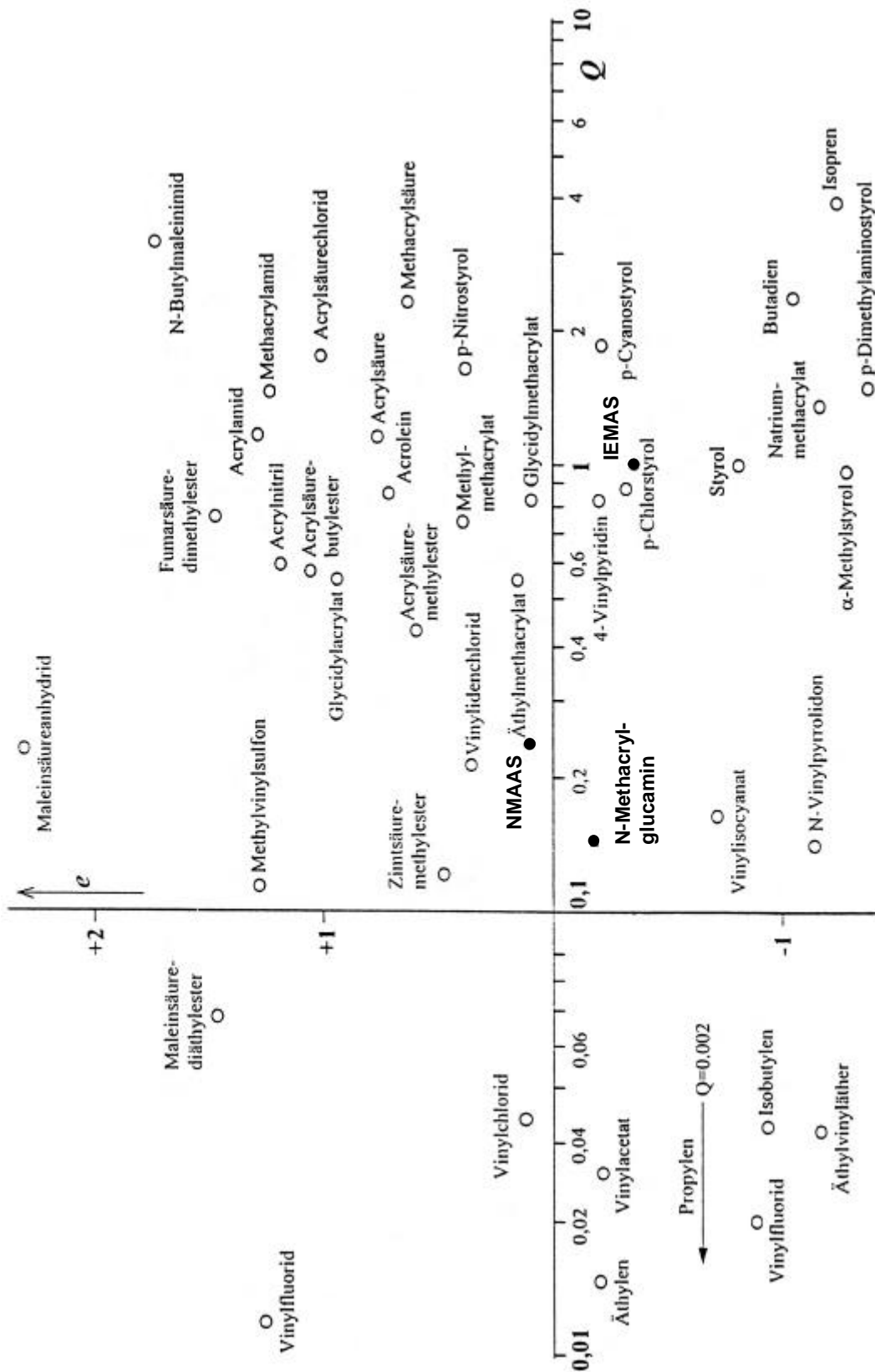
¹³C-NMR (100 MHz, D₂O): δ = 179,6 (C-10), 165 – 160 (C-7, C-1''), 159,7 (C-1), 103,7 (C-2'), 94,7 (C-1), 84,2 (C-5'), 77,5 (C-3'), 75,7 (C-4'), 71,3 (C-5), 69,4, 68,7 (C-2, C-4), 66,3 (C-9), 64,9 (C-1'), 63,6 (C-6'), 62,7 (C-6), 56,0 (C-3), 48 – 38 (C-8, C-12, C-2'', C-5'', C-6''), 35 – 27 (C-11, C-4''), 22 – 18 (C-13, C-3'') ppm.

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3500 – 3020 (s breit, ν -(OH) H-Brücken), 2925 (s, ν -(CH)), 1720 (s, ν -(CO) Ester), 1653 (s, ν -(CO) Amid), 1560 (s, δ -(NH)), 1160, 1117, 1050, 974 (s, ν -(CO)) cm⁻¹.

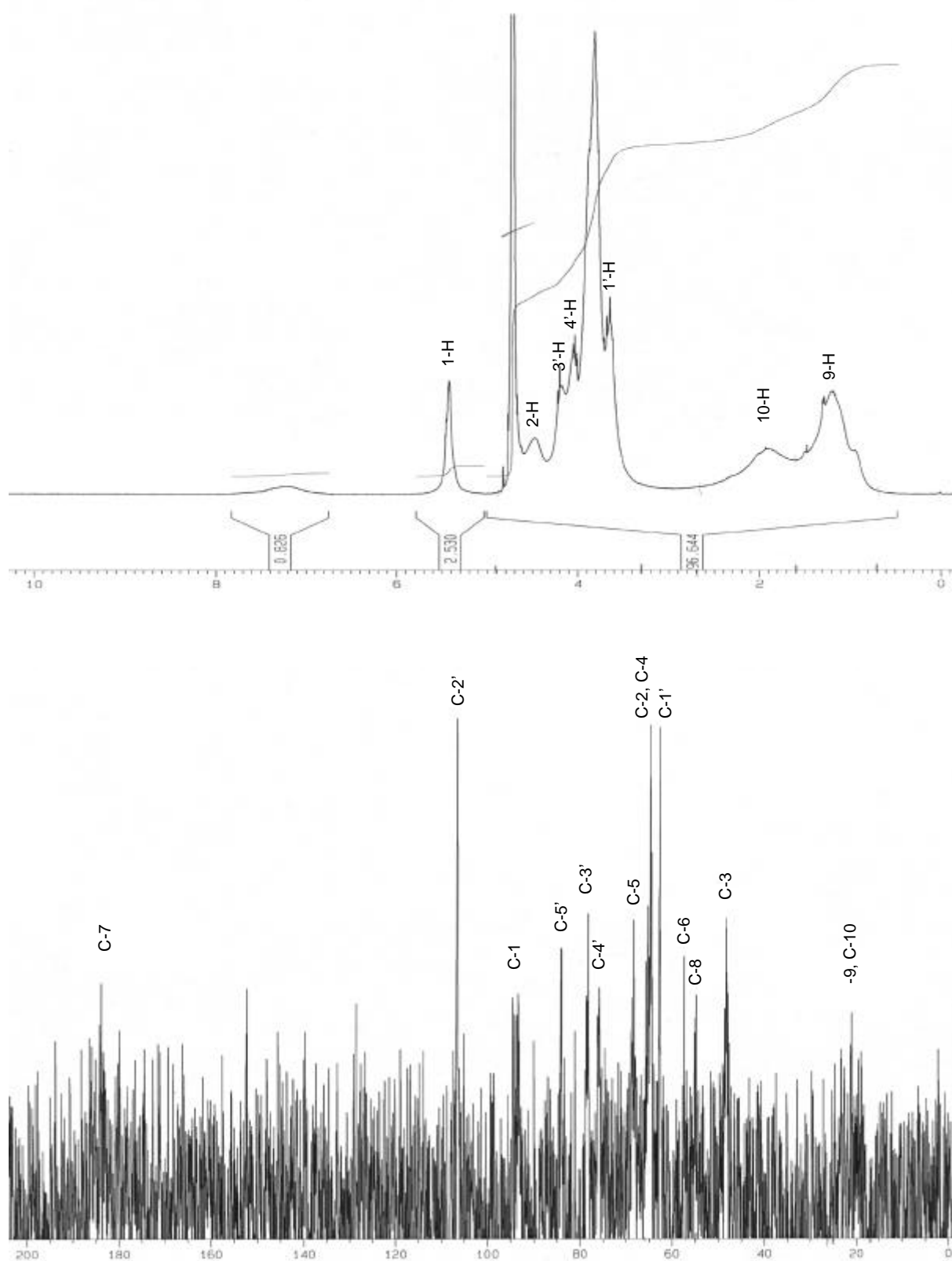
Elementaranalyse: Cop 28	Gef.: C: 47,37	H: 7,01	N: 8,48
Cop 29	Gef.: C: 45,91	H: 7,08	N: 7,24
Cop 30	Gef.: C: 46,03	H: 7,04	N: 7,01
Cop 31	Gef.: C: 47,38	H: 7,57	N: 6,83
Cop 32	Gef.: C: 46,81	H: 7,48	N: 6,64
Cop 33	Gef.: C: 44,85	H: 6,99	N: 5,92
Cop 34	Gef.: C: 43,76	H: 6,88	N: 5,68
Cop 36	Gef.: C: 42,75	H: 6,82	N: 5,46

9 Anhang

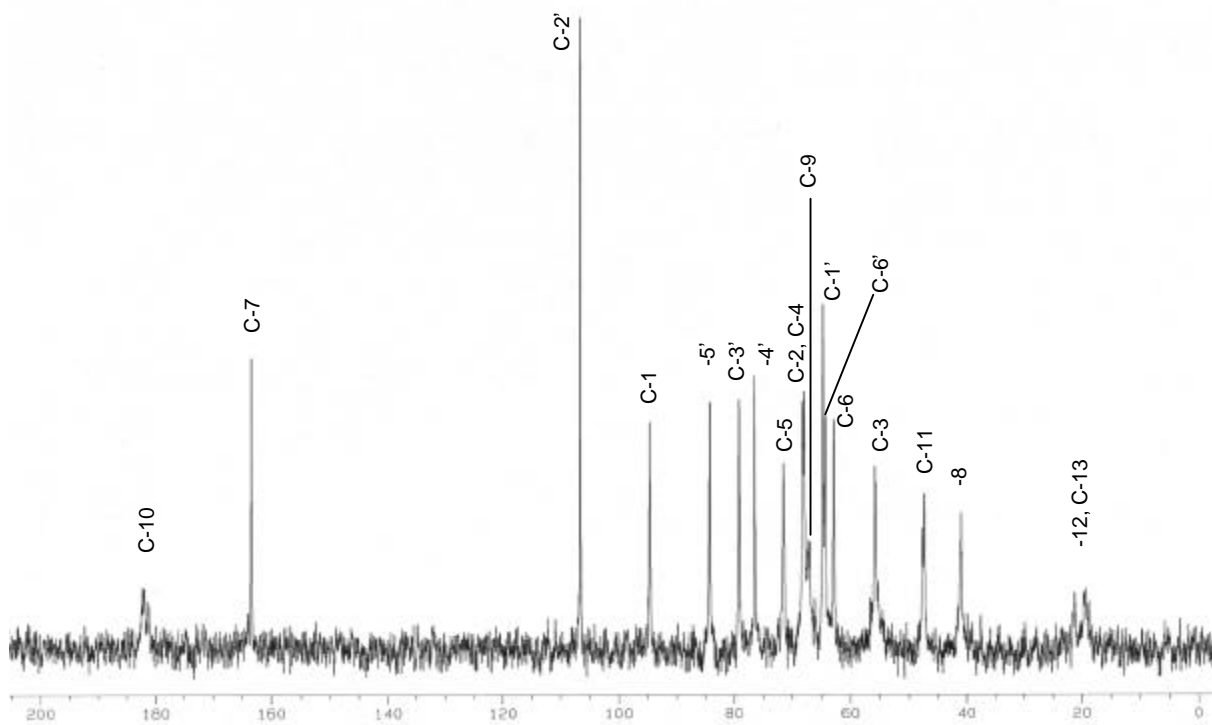
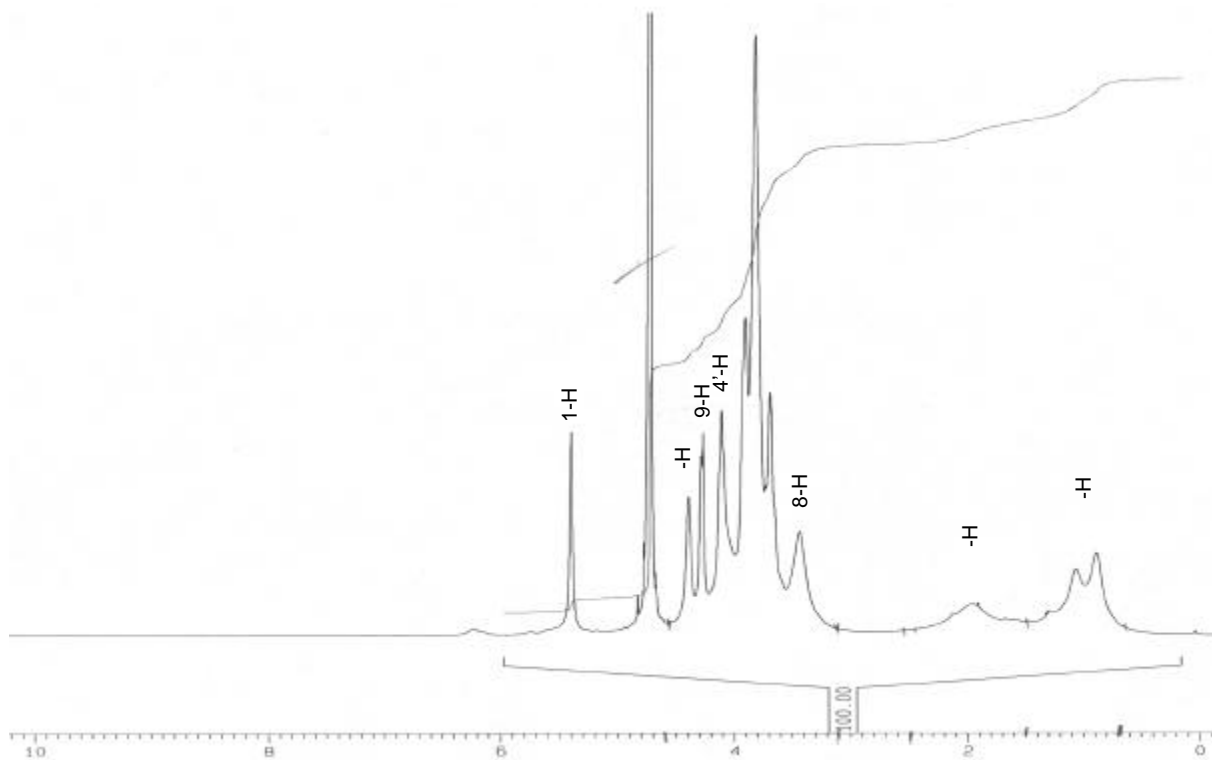
9.1 Q- und e-Schema nach *Alfrey* und *Price* (1947) inklusive den Ergebnissen dieser Arbeit

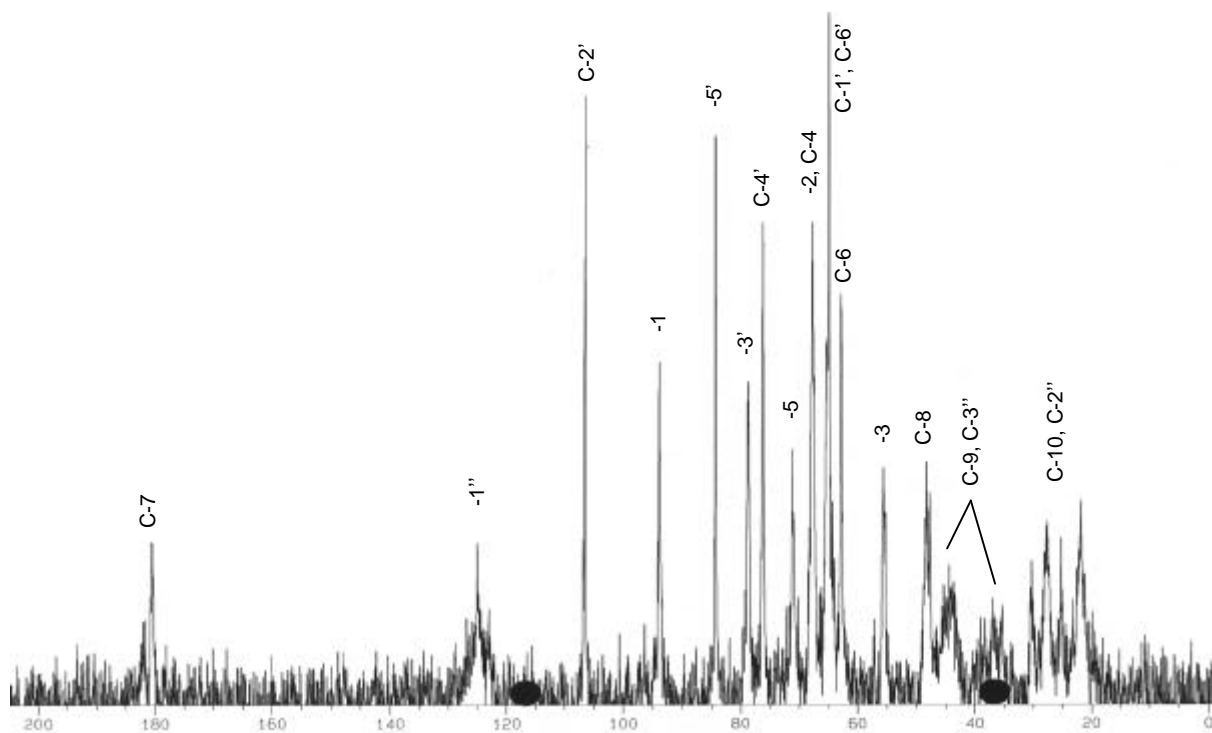
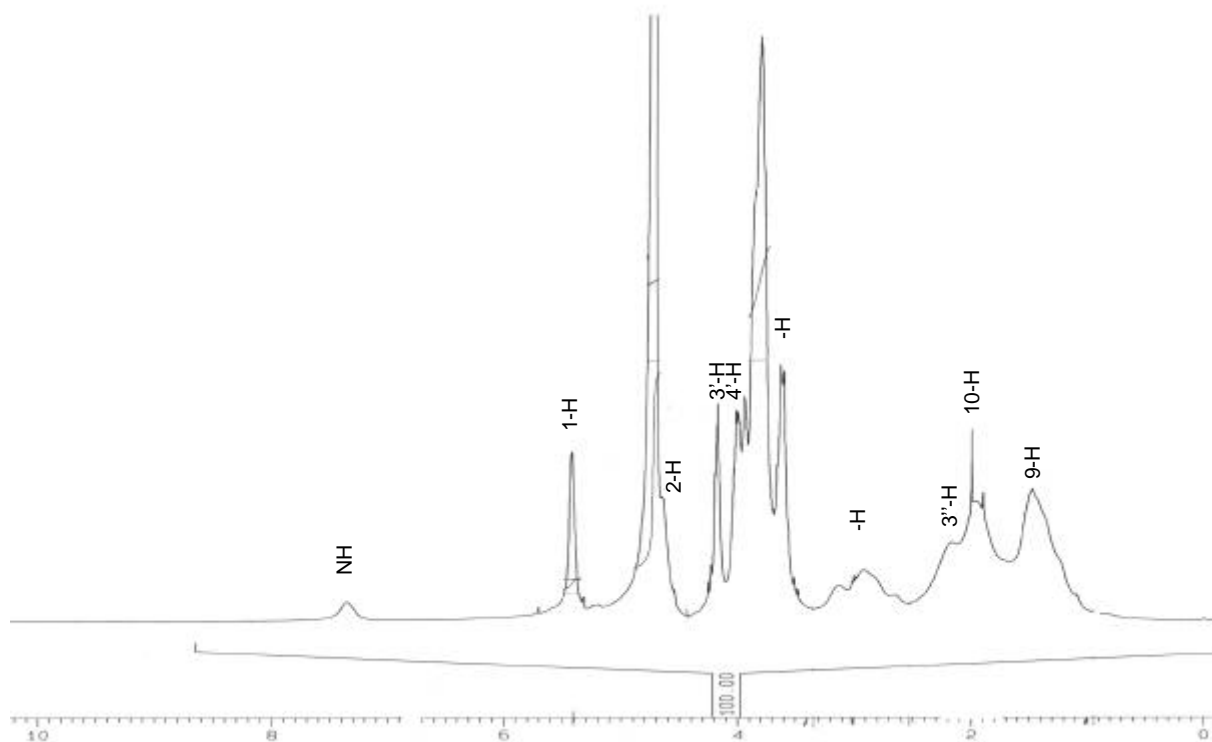


9.2 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von Poly-(NMAAS) (P 12)

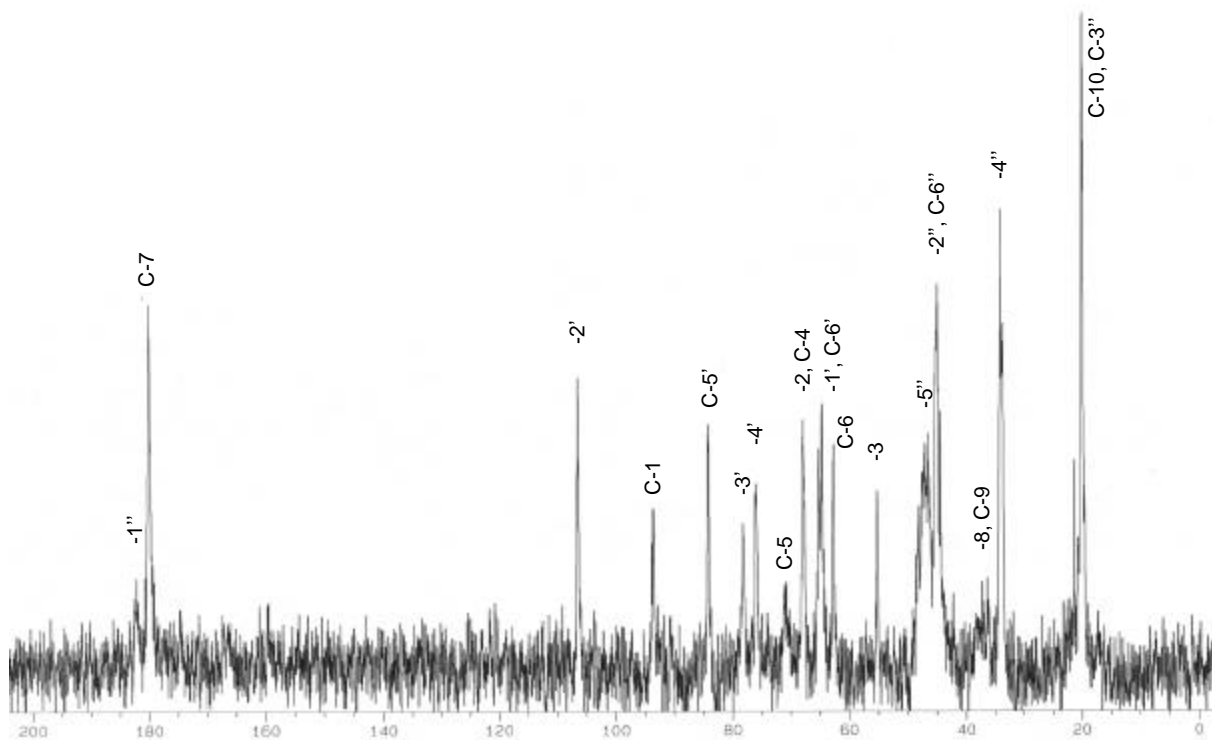
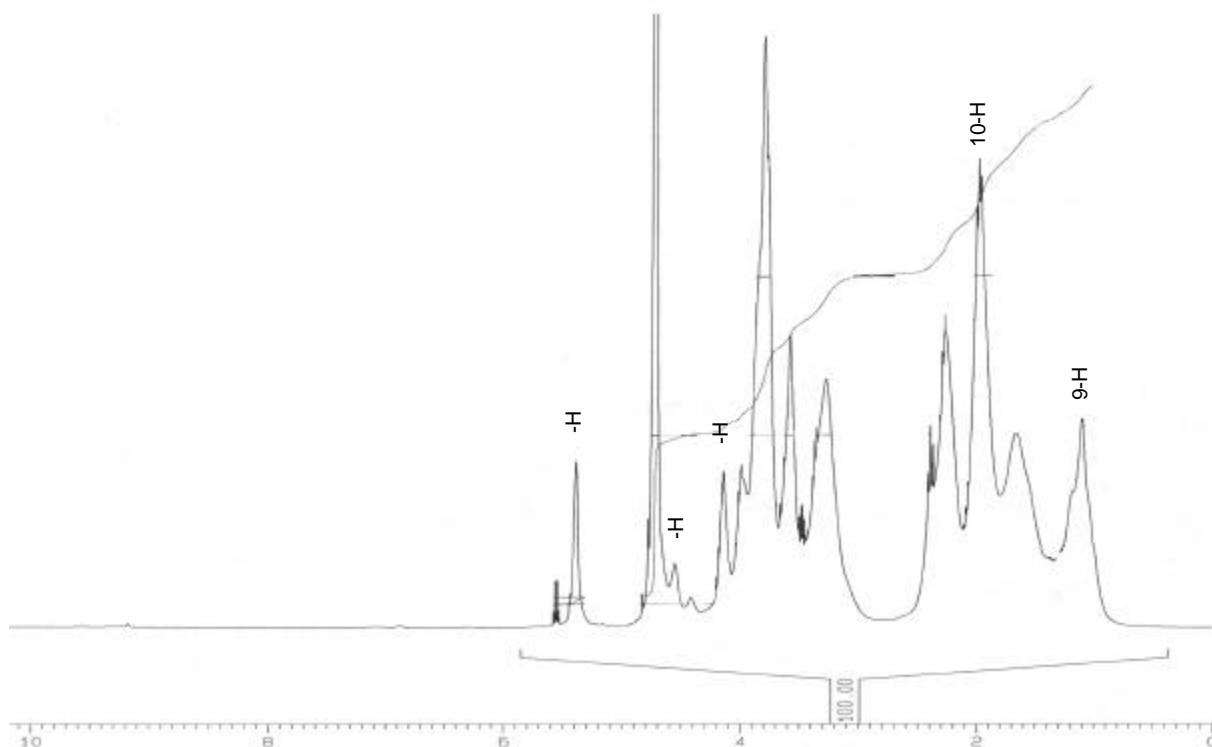


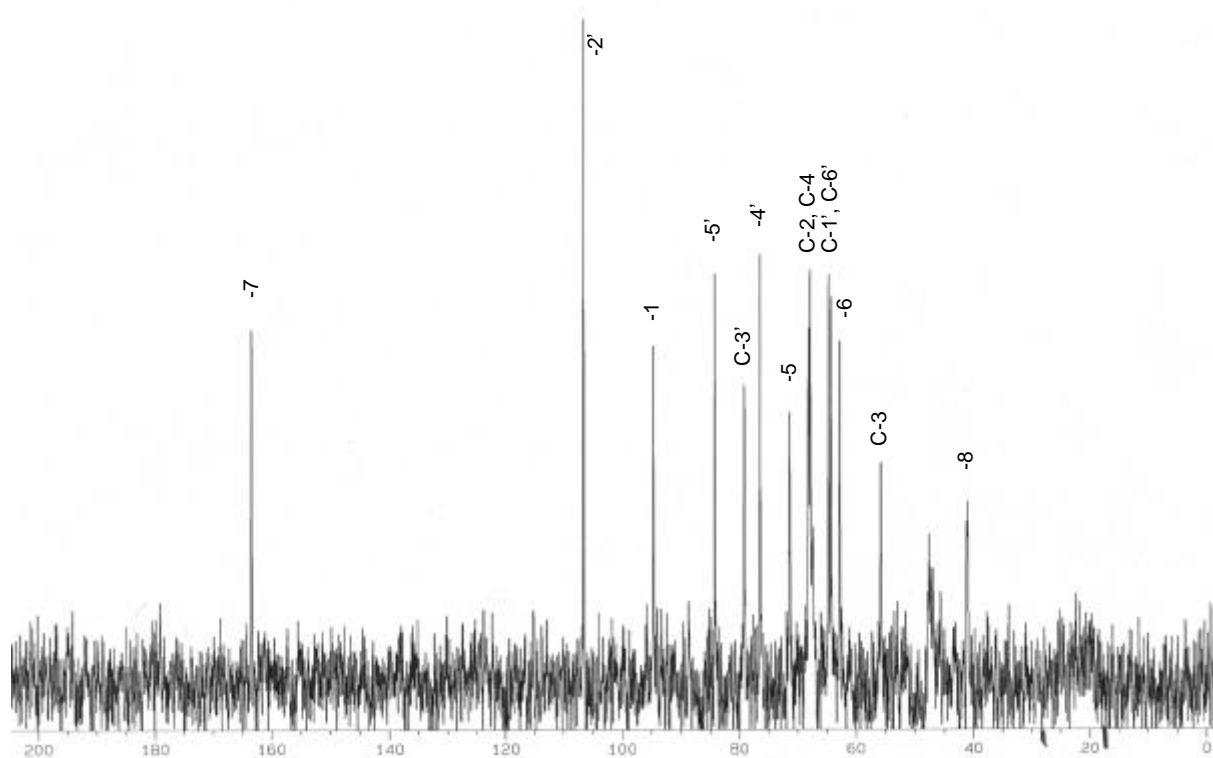
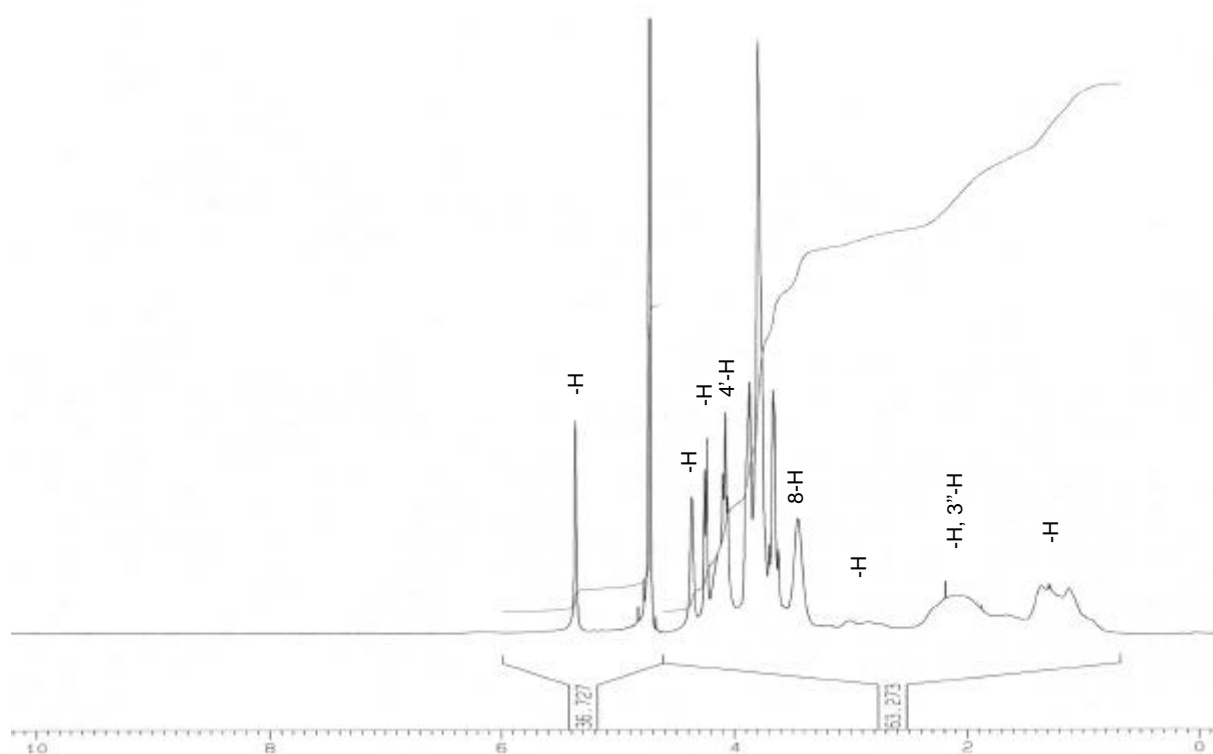
9.3 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von Poly-(IEMAS) (P 5)



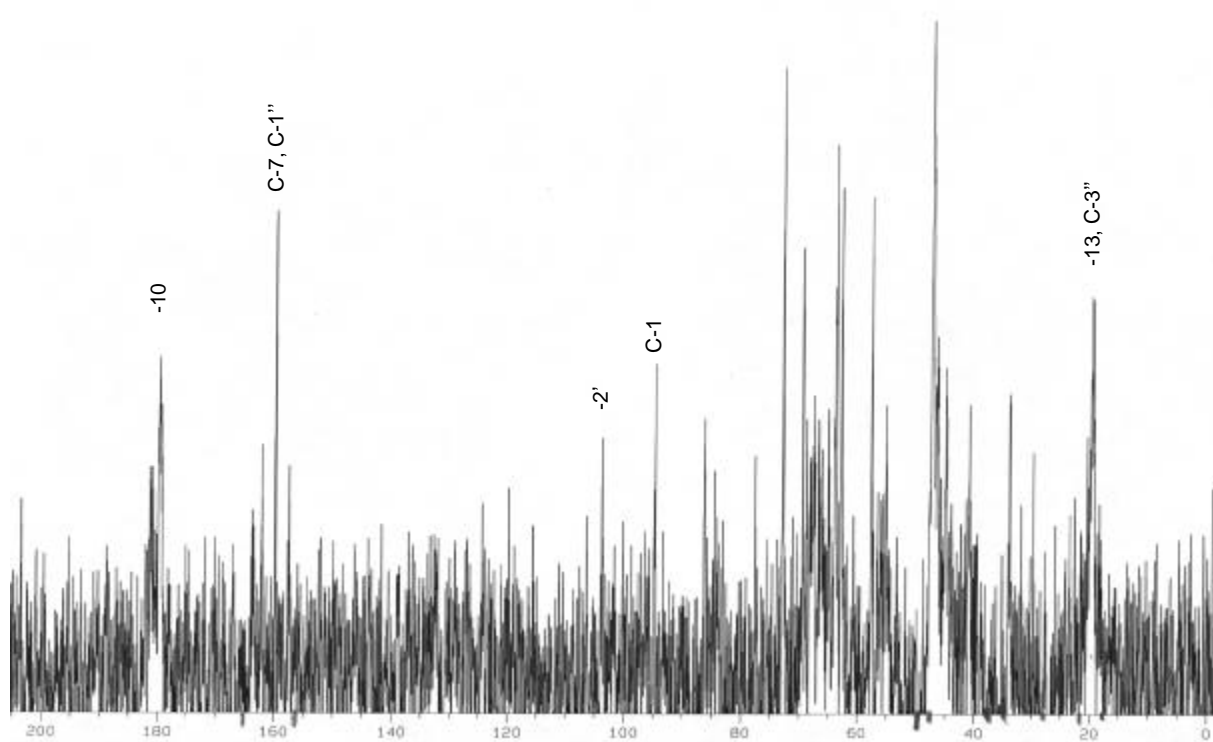
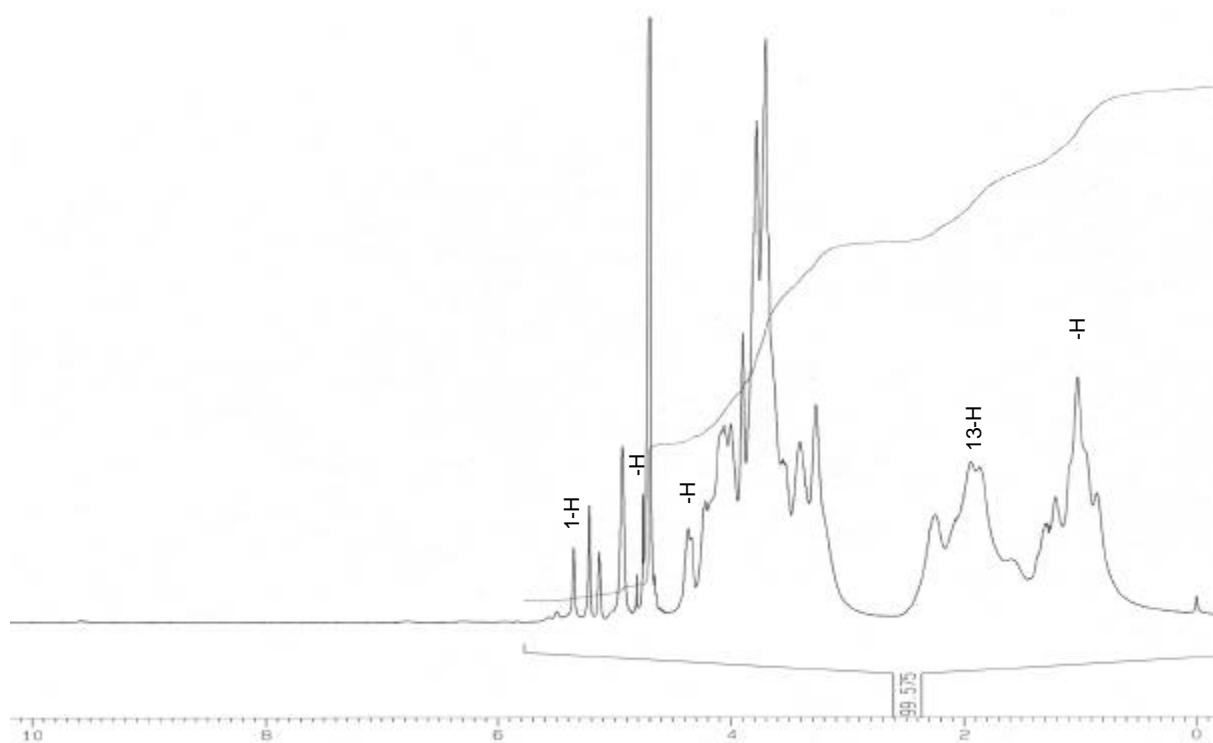
9.4 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von Poly-(NMAAS-co-AN) (Cop 6)

9.5 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von Poly-(NMAAS-co-NVP) (Cop 24)



9.6 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von Poly-(IEMAS-co-AN) (Cop 39)

9.7 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von Poly-(IEMAS-co-NVP) (Cop 28)



10 Literaturverzeichnis

Alfrey, T., Price, C. C., *J. Polym. Sci.*, 2 (1947), 101-106.

Aretz, C., interner Zwischenbericht Januar 1998a.

Aretz, C., interner Zwischenbericht Mai 1998b.

Asano, N., Katayama, K., Takeuchi, M., Furumoto, T., Kameda, Y., *J. Antibiotics* 42 (1989), 585-590.

Baer, H.- H., Bell, A. J., *Carbohydr. Res.* 75 (1979), 175-184.

Baer, H. H., Radatus, B., Defaye, J., *Can. J. Chem.* 63 (1985), 440-444.

Baer, H. H., Gan, Y., *Carbohydr. Res.* 210 (1991), 233-245.

Barton, J. M., *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Symp.* 30 (1970), 573.

Bertram, C., *Zuckerindustrie* 118 (1993), 880 – 885.

Betremieux, I., Mentech, J., Descotes, G., *Makromol. Chem.* 193 (1992), 2997 – 3007.

Bird, T. P., Black, W. A., Dewar, E., Rutherford, D., *Chem. and Ind.*, 1960, 1331 – 1335.

Borch, R. F., Bernstein, M. D., Durst, H. D., *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971), 2897-2904.

Braun, D., Cherdron, H., Ritter, H., *Praktikum der Makromolekularen Stoffe*, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim 1999.

Buchholz, K., Stoppok, E., Matalla, K., Reh, K.-D., Jördening, H.-J., in *Carbohydrates as Organic Raw Materials*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, 1991, 155 – 168.

Curran, D. P., Brill, J. F., Rakiewicz, D. M., *J. Org. Chem.* 49 (1984), 1654-1656.

Dettmaier, U., Grosskinsky, O.-A., Mack, K.-E., Wirtz, R., *Winnacker/Küchler Chemische Technologie*, Carl Hanser Verlag, München, Wien, **1982**, Bd. 6, 125f.

Dorn, H., Welfle, H., Liebig, R., *Chem. Ber.* 99 (**1966**), 812-822.

Elias, H.-G., *Makromoleküle*, 5. Auflage., Bd 1, (Grundlagen: Struktur-Synthese-Eigenschaften), Hüthig&Wepf-Verlag, Heidelberg **1990**.

Emmerling, W. N., Pfannenmüller, B., *Makromol. Chem.*, 184 (**1983**), 1441-1458.

Feiter, F.-J., in *Eierdanz, Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in der Chemie*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York **1996**, XVII – XXI.

Fineman, M., Ross, S. D., *J. Polym. Sci.*, 5 (**1950**), 259-262.

Fox, T. G., *Bull. Am. Phys. Soc.* 1 (**1956**), 123.

Glümer, A., Dissertation Technische Universität Braunschweig, **2000**.

Gordon, M., Taylor, J. S., *J. Appl. Chem.*, 2 (**1952**), 493 – 512.

Greenley, R. Z., *Q and e Values for Free Radical Copolymerization of Vinyl Monomers and Telogens*, in: Brandrup, J., Immergut, E. H., *Polymer Handbook*, 3rd. Edition, Wiley&Sons Inc. **1989**.

Gruber, H., Greber, G., in *Carbohydrates as Organic Raw Materials*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, **1991**, 95 – 116.

Hagi Begli, A., Dissertation Technische Universität Braunschweig, **1988**.

Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1995**.

Heyns, K., Paulsen, H., Eichstedt, R., Rolle, M., *Chem. Ber.* 90 (**1957**), 2039 – 2049.

Hollmann, J., Dissertation Technische Universität Braunschweig, **2001**.

Hugill, A., in *Sugar and all That. A History of Tate & Lyle*, Gentry Books, London, **1978**, Einleitung.

Hough, L., in *Carbohydrates as Organic Raw Materials*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, **1991**, 33 – 55.

Jaaks, V., *Makromol. Chem.*, 105 (**1967**), 289-291.

James, C. E., Hough, L., Khan, R., *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.*, 55 (**1989**), 117 – 184.

Johnston, N. W., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 14 (**1973**), 46.

Kelen, T., Tüdös, F., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A9 (**1975**), 365-378.

Kelkenberg, H., *Tenside, Surfactants, Deterg.* 25 (**1988**), 8-13.

Klein, J., Kunz, M., Kowalczyk, J., *Makromol. Chem.*, 191 (**1990**), 517 – 528.

Koch, H., Röper, H., *Starch/Stärke* 40 (**1988**), 453-464.

Kowalczyk, J., Dissertation, Technische Universität Braunschweig **1990**.

Kühlmeyer, C., Dissertation Technische Universität Braunschweig, **2001**.

Kunz, M., Matalla, K., Stoppok, E., Rieger, S., Buchholz, K., DE-OS 3922228 (**1989**), EP 0399448 (**1990**).

Kunz, M. in Eggersdorf/Warwel/Wulff, *Nachwachsende Rohstoffe*, VCH-Verlag, Weinheim, **1993**, 162 – 181.

Lampe, E., Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig **1996**.

Lechner, M. D., Gehrke, K., Nordmeier, E. H., *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, Basel **1993**.

Ledl, F., Fritsch, G., Hiebl, J., Pachmeyr, O., Severin, T., *Degradation of Maillard Products*, in *Fujimaki/Namiki/Kato, Amino-Carbonyl Reactions in Food and Biological Systems*, Elsevier, Amsterdam, **1986**, 173 – 181.

Ledl, F., *Chemical Pathways of the Maillard Reaction*, in *Finot/Aeschbacher/Hurrell/Liardon, The Maillard Reaction in Food Processing, Human Nutrition and Physiology*, Birkhäuser Verlag, Basel **1990**, 19.

Lichtenthaler, F. W., *Zuckerind.*, 116 (**1991**), 701 – 712.

Lichtenthaler, F. W. , *Carbohydr. Res.* 313 (**1998**), 69 – 89.

Mason, J. C., *Decomposition Rates of Organic Free Radical Indicators*, in Brandrup, J., Immergut, E. H., *Polymer Handbook*, 3rd. Edition, Wiley&sons Inc.**1989**.

Meer, V. D., Linssen, H. N., German, A. L., *J. Polym. Sci.-Chem.*, 16 (**1978**), 2915-2930.

Noll-Borchers, M., Dissertation, Technische Universität Braunschweig **1993**.

Nursten, H. E., *Food Chem.* 6 (**1981**), 263 – 277.

Peyser, P., *Glass Transition Temperatures of Polymers*, in Brandrup, J., Immergut, E. H., *Polymer Handbook*, 3rd. Edition, Wiley&sons Inc.**1989**.

Pietsch, M., Dissertation, Technische Universität Braunschweig **1993**.

Pietsch, M., Walter, M., Buchholz, K., *Carbohydr. Res.*, 254 (**1994**), 183 – 194.

Quadbeck-Seeger, H.-J., in *Eggersdorfer/Warwel/Wulff, Nachwachsende Rohstoffe Perspektiven für die Chemie*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo **1992**, XIIIf.

Reinhard, G. A., in *Energie und CO₂-Bilanzierung nachwachsender Rohstoffe*, F. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, Braunschweig **1993**.

Riedel, E., *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter-Verlag Berlin, New York, 2. verbesserte Auflage, **1990**.

Rieger, S., Dissertation, Technische Universität Braunschweig **1992**.

Roelfsema, W. A., Kuster, B. F. M., Puim, H., Verhage, M., in *Ullmanns Encyclop. of Ind. Chem.*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, 5. Aufl. **1990**, 107 – 114.

Röper, H., Koch, H., *Starch/Stärke* 42 (**1990**), 123-130.

Schiweck, H., Munir, M., Rapp, K. M., Schneider, B., Vogel, M., in *Carbohydrates as Organic Raw Materials*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, **1991**, 57 – 94.

Schwengers, D., in *Carbohydrates as Organic Raw Materials*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, **1991**, 183 – 195.

Simiand, C., Samain, E., Martin, O. R., Driguez, H., *Carbohydr. Res.*, 267 (**1995**), 1 – 15.

Skeries, B., Dissertation Technische Universität Braunschweig **1999**.

Snatzke, G., *Angew. Chem.*, 91 (**1979**), 380 – 393.

Stoppok, E., Matalla, K., Buchholz, K., *Applied Microbiol. Biotechnol.*, 36 (**1992**), 604 – 610.

Stoppok, E., Buchholz, K. in Buche, *Methods in Biotechnology, Vol. 10: Carbohydrate Biotechnology Protocols*, Humana Press Inc. Totowa, New York, **1999**, 277 – 289.

Sykes, P., *Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie. Eine Einführung*. 8. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim **1982**.

Tao, B. Y., Reilly, P. J., Robyt, J. F., *Carbohydr. Res.*, 181 (**1988**), 163 – 174.

Tegge, G., in *Ullmanns Encyclop. of Ind. Chem.*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, 4. Aufl., 24 (**1983**) 770 – 772.

Tieke, B., *Makromolekulare Chemie*, 1. Aufl., VCH-Verlag, Weinheim **1997**.

Timme, V., Buczys, R., Buchholz, K., *Starch/Stärke* 50 (**1998**), 29 – 32.

Timmermanns, E., in *Bekkum/Röper/Voragen, Carbohydrates as Organic Raw Materials III*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York **1996**, 93 – 113.

Tronchet, J. M. J., Baehler, B., Zumwald, J.-B., *Helv. Chim. Acta* 60 (**1977**), 1932-1934.

Umbach, W. in *Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in der Chemie*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York **1996**, XXIX – XLI.

Vollmert, B., *Grundriss der Makromolekularen Chemie*, Bd 1, E. Vollmert-Verlag, Karlsruhe, **1988**.

Vollmert, B., *Grundriss der Makromolekularen Chemie*, Bd 3, Vollmert-Verlag, Karlsruhe **1988**.

Wiberg, N., in *Holleman – Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91. – 100., verbesserte und stark erweiterte Auflage, deGruyter-Verlag, Berlin, New York, **1985**.

Wilhelm, E., Bergthaller, W. in „*Biokonversion nachwachsender Rohstoffe*“-*Workshop*, Schriftreihe „Nachwachsender Rohstoffe“ Bd. 10, Landwirtschaftsverlag GmbH, **1998**, 268 – 292.

Woelk, H. U., *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 30 (**1982**), 204-206.

Wulff, G., *Nachwachsende Rohstoffe: Übersicht über neue polymere Materialien auf Basis nachwachsender Rohstoffe*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim **1993**, 281ff.

Zimm, B. H., *J. Chem. Phys.*, 16 Nr.2 (**1948**), 1093-1116.